



Influence de la cristalochimie des argiles sur le potentiel redox du fer structural

Jebril Hadi

► To cite this version:

Jebril Hadi. Influence de la cristalochimie des argiles sur le potentiel redox du fer structural. Sciences de la Terre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENU029 . tel-00864040

HAL Id: tel-00864040

<https://theses.hal.science/tel-00864040>

Submitted on 20 Sep 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Jebril HADI

Thèse dirigée par **Pr. Laurent CHARLET** et

codirigée par **Dr. Ioannis IGNATIADIS** et **Dr. Christophe TOURNASSAT**

préparée au sein de l'**Institut des Sciences de la Terre** (Université de Grenoble 1)

dans l'**École Doctorale : Terre, Univers, Environnement**

Influence de la cristalochimie des argiles sur le potentiel redox de leur fer structural

Thèse soutenue publiquement le **17 Décembre 2012**

devant le jury composé de :

Dr. Paul WERSIN

Université de Bern, Suisse

Rapporteur

Dr. Laurent MICHOT

CNRS, LEM, Nancy

Rapporteur

Pr. Fabrice THOMAS

Université Joseph Fourier, Grenoble

Examineur

Pr. Kastriot SPAHIU

SKB, Stockholm, Suède

Examineur

Dr. Maria MARQUES FERNANDES

PSI, Villigen, Suisse

Examineur

Pr. Laurent CHARLET

Université Joseph Fourier, Grenoble

Directeur de thèse

Dr. Christophe TOURNASSAT

BRGM, Orléans

Co-directeur

Dr. Ioannis IGNATIADIS

BRGM, Orléans

Co-directeur



Remerciements

Je tiens dans un premier temps à remercier le Professeur Laurent CHARLET de l'ISTerre, et aussi les Docteurs Ioannis IGNATIADIS et Christophe TOURNASSAT, du BRGM, pour m'avoir confié les soins de ce travail de recherche, pour la confiance qu'ils m'ont accordée pendant ces trois années ainsi que pour leurs précieux conseils et leur aide.

Je remercie tout d'abord, Monsieur Eric GAUCHER pour m'avoir intégré au sein de l'unité EPI/MIS au BRGM (maintenant devenue D3E/SVP) ainsi que l'intégralité des membres de cette unité pour leur sympathie, leur aide et toutes les informations qu'ils ont pu me transmettre : Stéphanie BETELU, Catherine LEROUGE, Hélène VIGIER-GAILHANOU, Mohamed BIZI, Stéphane GABOREAU, Sylvain GRANGEON, Philippe BLANC, Francis CLARET et Nicolas MARTY. Je remercie aussi grandement notre secrétaire Michaelle DIDIER pour son aide précieuse dans l'intendance et pour m'avoir guidé dans certaines tâches administratives au BRGM.

Je remercie M^{elle} Claire GREGOIRE et M. Florian BINARD, les deux stagiaires qui m'ont assisté dans la réalisation d'une partie des travaux expérimentaux, pour leur motivation, leur aide, pour les bons moments que nous avons passés dans la conduite des expériences. J'espère leur avoir proposé un stage utile et à la hauteur de leur attente.

Je remercie chacun des membres du personnel des laboratoires du BRGM qui m'ont aidé dans la réalisation des travaux expérimentaux. Je remercie d'abord Catherine CROUZET pour avoir permis mon intégration parmi les usagers des laboratoires (MMA/MTE, maintenant LAB) et pour son assistance dans la mise en place des travaux expérimentaux. Je remercie ainsi également les membres des équipes techniques MTE pour leur accueil, l'assistance et les prestations qu'ils ont pu réaliser dans le cadre des travaux de cette thèse : Stéphane TOUZELET, Elise DECOUCHON, Benoit HENRY, Gilles BRAIBANT et Eric BECHU. Je remercie également les membres de l'équipe administrative et technique opérant dans les laboratoires EPI pour leur accueil et leur assistance : Gina ELONGA, Pierre GALET-CAVALLONI, Dominique BREEZE, Hafida TRIS, Stéphanie COULON et Pascal AUGER. Je remercie Hubert HAAS du service MMA pour son assistance dans certaines opérations telles que le broyage des argiles ou la découpe de minéraux. Je remercie enfin Alain DAUNE pour son aide indispensable dans la conception et la réalisation de certains dispositifs expérimentaux.

Je tiens à remercier le Professeur Jean-Marc GRENECHE de l'université du Maine pour sa collaboration, ses conseils précieux et pour avoir conduit les mesures de spectroscopie Mössbauer. Je tiens enfin à remercier le docteur Ewen SILVESTER de l'université LaTrobe en Australie pour m'avoir bien accueilli dans son pays et dans son service pendant 2 mois, ainsi que les doctorants Stephany SUTTER et Adrian CLEMENTS pour m'avoir hébergé et guidé durant cette période.

Je tiens à dire que j'ai passé de très bons moments à travailler sur ce projet de recherche. Je garderai de très agréable souvenir de ces trois années de doctorat sous l'égide de messieurs Laurent CHARLET, Ioannis IGNATIADIS ainsi que Christophe TOURNASSAT et espère sincèrement leur avoir rendu un travail à la hauteur de leur attente.

Ce travail de thèse a été conduit au sein de l'institut Carnot BRGM et a été cofinancé par le projet européen RECOSSY. Je les remercie pour leur soutien financier durant ces trois années de thèse.

Résumé

Le fer joue un rôle majeur dans un grand nombre de processus biogéochimiques impliquant des transferts d'électrons, c'est-à-dire des réactions d'oxydoréduction ou réactions redox. Les argiles forment une famille de minéraux ubiquitaires, dont certains membres contiennent du fer au sein de leur structure. La structure des argiles confère à ce fer structural (Fe_{str}) des propriétés redox spécifiques. Celles-ci font l'objet d'un nombre croissant d'études, portant sur divers domaines de recherche, allant des études agronomiques sur l'accessibilité des nutriments dans les sols ou sur la maturation de la matière organique, aux études sur la rétention des métaux lourds ou des radioéléments dans des barrières argileuses. L'étude des propriétés redox du Fe_{str} demeure toutefois un challenge scientifique. La structure cristallographique des argiles conditionne les propriétés redox du Fe_{str} , mais les transformations redox du Fe_{str} ont également en retour un impact sur cette structure. Les propriétés structurales de l'argile et la manière dont elles évoluent au cours des processus redox sont ainsi influencées par l'histoire redox de l'argile, c'est-à-dire l'étendue et le nombre de cycles redox qu'elle a pu subir. Etant donné le nombre et la complexité des mécanismes mis en jeu, ainsi que la grande variété des structures argileuses, les travaux de cette thèse se sont focalisés sur le groupe particulier des smectites dioctaédriques, plus précisément sur les membres ferrugineux que sont les nontronites, et sur l'impact de la réduction de leur Fe_{str} sur leurs propriétés structurales. Le mécanisme de réduction étudié est lui-même restreint à la réduction par de puissants agents réducteurs chimiques de type dithionite.

En parallèle à un travail de revue critique de l'abondante littérature disponible sur cet aspect spécifique, des travaux expérimentaux ont été conduits et plusieurs approches théoriques ont été discutées et développées pour conduire à un modèle structural des propriétés redox du Fe_{str} et de leurs relations avec la structure smectitique. De nouvelles mesures de charge négatives du feuillet argileux en fonction du niveau de réduction, réalisées au cours de cette thèse, indiquent clairement que, contrairement au comportement précédemment supposé, la charge structurale du feuillet n'augmente pas de façon monotone avec la réduction du Fe_{str} , mais est marquée par une chute significative à partir d'un niveau de réduction donné. Le domaine de réduction d'une nontronite est ainsi divisé en deux domaines : le premier est marqué par une augmentation de la charge négative et des changements structuraux réversibles ; le second est caractérisé par une chute de la charge négative et des transformations structurales moins ou non réversibles. Les efforts de modélisation réalisés durant cette thèse se sont restreints à la première phase de réduction, c'est-à-dire la phase réversible. Un premier modèle empirique permet de modéliser l'évolution de la CEC de nontronites à partir de leur formule structurale (qui donne la composition et la charge) et d'un paramètre empirique qui est commun à une série de nontronites pour lesquelles des données sont disponibles. Dans un second temps, un algorithme mimant la progression de la réduction du fer structural a été élaboré, permettant de lier l'évolution de la charge négative d'un type particulier de nontronites (pauvre en fer tétraédrique) à ce paramètre empirique, au mécanisme de réduction lui-même, ainsi qu'aux propriétés structurales de l'échantillon et à la manière dont ces propriétés évoluent au cours de la réduction. L'ensemble de ces informations a ensuite été traduit dans un modèle thermodynamique de réduction des argiles, permettant d'identifier les données nécessaires (disponibles et à acquérir) à l'établissement d'un modèle contraint par les informations structurales.

Abstract

Iron plays a key role in many biogeochemical processes implying electron transfers (i.e. redox reactions). Clays form a family of ubiquitous minerals, containing often iron in their structure. The clay structure provides specific properties to this structural iron (Fe_{str}). A constantly growing set of studies focuses on Fe_{str} redox properties, interesting various research fields, such as agronomic study on soil's nutriment accessibility or organic matter growth, or even studies on heavy metals and radionuclides retention in clay barriers. Studying Fe_{str} redox properties remains however challenging. The Fe_{str} redox properties are ruled by the crystallographic structure of the clay mineral, but in return, Fe_{str} redox transformations have a considerable impact on this structure. The redox history of the clay mineral (i.e. extent and number of prior redox cycles) influences both Fe_{str} redox properties and the way they evolve upon redox processes. Given the number and complexity of implied mechanisms, and the variety of clay structures, this PhD thesis focuses on the particular group of dioctahedral smectites, more precisely on the iron rich end-members named nontronites and on the impact of Fe_{str} reduction on their structural properties. The studied reduction mechanism is itself restricted to reduction by powerful chemical reducers such as dithionite.

Along with a critical review of available abundant literature on this specific topic, experimental work has been conducted and several theoretical approaches have been discussed and developed to construct a structural model of Fe_{str} redox properties and their relations with the smectite structure. New measurements of clay negative layer charge as a function of reduction level performed during this PhD clearly indicate, contrary to previously assumed behavior, the negative layer charge does not monotonously increase as a function of Fe_{str} reduction grade, but shows a considerable drop starting from a given reduction level. The reduction domain of a nontronite is thus split into two domains: the first is characterized by an increase of the negative layer charge and reversible structural changes; the second is characterized by a drop of the negative layer charge and by less reversible or even irreversible structural transformations. The models developed, during this PhD work, are restricted to the first reduction sequence, i.e. the reversible one. A first empiric model allows modeling nontronite CEC changes from their unit-cell formula (which provides composition and charge) and by using an empirical parameter which is common to a series of low tetrahedral-Fe-bearing nontronites for which experimental data are available. In a second approach, an algorithm simulating how Fe_{str} reduction progresses has been set up, allowing to link the negative layer change of particular type of nontronites (tetrahedral-Fe-poor) to this empirical parameter, to the reduction mechanism itself, and to the structural properties of the sample and the way they evolve upon reduction. Subsequently, the information derived from this simulation exercise has been implemented in a thermodynamic model of Fe_{str} reduction, allowing to identify the required data (available or to acquire) for the establishment of a model constrained by structural information.

Sommaire

Remerciements	I
Résumé	III
Abstract	V
Sommaire	VI
1. Introduction	1
1.1. Le fer et ses propriétés redox, généralités	1
1.2. Effets des ligands sur le potentiel redox des couples Fe(II)/Fe(III)	4
1.3. Pourquoi s'intéresser aux propriétés redox du fer contenu dans les argiles ?	5
1.4. Quelles sont les techniques nécessaires à une telle étude ?	5
1.5. Organisation du manuscrit	6
2. Structure et redox. De la minéralogie / cristallographie à la thermodynamique : analyse de la littérature.....	9
2.1. Présentation du chapitre	9
2.2. Spécificités structurales des minéraux argileux en général et des smectites dioctaédriques en particulier.....	9
2.2.1. Structure et composition des argiles	9
2.2.2. Les smectites	11
2.2.3. Spécificité du fer structural des smectites	14
2.3. Environnement structural du fer et potentiel redox : approche théorique.....	16
2.3.1. Pourquoi une approche théorique ?	16
2.3.2. Principes de base.....	17
2.3.3. La théorie du champ cristallin	18
2.3.4. De l'énergie de stabilisation du champ cristallin au potentiel redox.....	23
2.3.5. Avantages et limites de la méthode.....	25
2.4. Une approche thermodynamique empirique du redox dans les réseaux silicatés	26
2.4.1. Présentation générale de l'approche.....	26
2.4.2. Approche expérimentale.....	27
2.4.3. Calcul du potentiel d'oxydation de surface.....	33
2.4.4. Validité de la méthode et applicabilité à nos objectifs	35
2.5. L'électrochimie des argiles et des micas : vers une mesure directe du potentiel redox du fer structural	36
2.5.1. De l'utilisation d'argiles de type smectite (et parfois laponite ou vermiculite).....	36
2.5.2. Travaux de Xiang et Villemure	37

2.5.3.	Travaux de Gorski <i>et al.</i>	39
3.	Impact de la réduction du Fe _{str} sur la CEC des argiles : approches existantes, nouvelles données expérimentales et interprétation.	47
3.1.	Objectifs de ce chapitre	47
3.2.	Abstract.....	48
3.3.	Introduction.....	49
3.4.	Theoretical and experimental background	50
3.4.1.	Successive model development	50
3.4.2.	Model limitation.....	53
3.5.	Materials and methods.....	57
3.5.1.	Chemicals	57
3.5.2.	Solid samples	58
3.6.	Results.....	61
3.6.1.	Characterisation of initial nontronite samples.....	61
3.6.2.	Clay reactivity to reductive CBD solutions: dissolution versus reduction.....	64
3.6.3.	CEC versus reduction level	66
3.7.	Discussion	67
3.7.1.	A clay reduction model	67
3.7.2.	Model verification	69
3.7.3.	Structural iron sites versus reduction efficiency	70
3.7.4.	Clay dissolution	73
3.8.	Conclusion	75
3.9.	Acknowledgements	75
3.10.	Supporting information	76
4.	Un modèle structural et quantitatif de la réduction du Fe _{str} dans les argiles : vers un lien entre changements structuraux et propriétés redox.....	77
4.1.	Objectifs de ce chapitre	77
4.2.	Abstract.....	78
4.3.	Introduction.....	79
4.3.1.	Theoretical background: Iron, Iron reduction, clays structural Iron, structural Iron reduction	79
4.3.2.	Structural Iron reduction: thermodynamics aspects	81
4.4.	Model development	83
4.4.1.	General framework	83

4.4.2.	Building of the initial (oxidized) structure	83
4.4.3.	Reduction process and structural transformations	87
4.4.4.	Model summary	97
4.5.	Results and discussion	99
4.5.1.	Evaluation of tested mechanisms	99
4.5.2.	Solving problem of inconsistency between measured CEC and structural formula	99
4.5.3.	Matching measured CEC changes and reduction level	101
4.5.4.	Relating a structural model to empirical Kr parameter values	104
4.6.	Conclusions	105
4.7.	Acknowledgements	106
5.	Perspectives : du modèle structural au modèle thermodynamique	107
5.1.	Objectif de ce chapitre	107
5.2.	Conditions de réversibilité des réactions d'oxydo-réduction.....	107
5.3.	Description thermodynamique de la réduction / oxydation des argiles.....	110
5.3.1.	Introduction	110
5.3.2.	Etude de Favre et al. (2006)	111
5.3.3.	Proposition d'une nouvelle description thermodynamique des équations redox dans les feuillets argileux.....	116
6.	Conclusions et perspectives	125
6.1.	Extension du mécanisme de réduction – présence et participation du fer tétraédrique ...	126
6.2.	Mécanisme inverse : réoxydation	127
6.3.	Des nontronites / beidellites aux argiles en général	128
6.4.	Des mécanismes « homogènes » aux mécanismes hétérogènes.....	129
6.5.	Quelques pistes à explorer	132
6.5.1.	Modèles structuraux	132
6.5.2.	Acquisitions électrochimiques et chimiques.....	132
7.	Références bibliographiques	133
8.	Appendice	151
8.1.	Développement d'électrodes de micas	151
8.1.1.	Abstract	151
8.1.2.	Introduction	152
8.1.3.	Materials and methods	154
8.1.4.	Preliminary results and discussion	156
8.1.5.	Summary and Conclusions	159

8.1.6.	Acknowledgement	160
8.2.	Appendice 2 : Méthode pour mesurer la Capacité d'Echange Cationique (CEC) avec le chlorure de cobalt hexamine – source de variabilité et interprétation	161
8.2.1.	Principe de ce chapitre.....	161
8.2.2.	Objectif et principe de la mesure.....	161
8.2.3.	Conditions limites et paramètres de l'analyse.....	163
8.2.4.	Mode opératoire	164
8.2.5.	Calcul de la CEC	166
8.2.6.	Exemple d'application	168
8.2.7.	Conclusion et perspectives.....	174

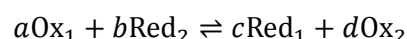
1. Introduction

1.1. Le fer et ses propriétés redox, généralités

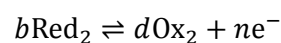
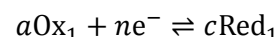
Le fer fait partie des dix éléments les plus abondants dans notre galaxie et sur notre planète. De par sa présence ubiquitaire et ses propriétés physicochimiques particulières, cet élément joue un rôle majeur dans un grand nombre de processus biogéochimiques impliquant des transferts d'électrons. Les réactions chimiques impliquant le transfert d'un ou plusieurs électrons sont appelées réactions d'oxydo-réduction ou réactions redox. Ce type de réaction met en jeu au minimum deux espèces chimiques : « le réducteur » qui cède des électrons et « l'oxydant » qui les capte. Les réactions d'oxydo-réduction constituent une famille regroupant un grand nombre de réactions chimiques et biochimiques : combustion, corrosion et biocorrosion des métaux, maturation et biodégradation de la matière organique et inorganique (minérale), etc. Ces réactions jouent notamment un rôle fondamental en biologie puisqu'elles interviennent dans tout type de mécanisme de production de carbone organique à partir de carbone minéral (ex : photosynthèse, chimiosynthèse) ou de dégradation de la matière organique (ex : fermentation, respiration, minéralisation).

La notion de potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel redox (E_h) est liée à la prédiction thermodynamique du sens de la réaction entre les oxydants et les réducteurs présents dans un système. Il s'agit d'un paramètre thermodynamique qui a pour but de quantifier l'activité de l'électron en solution. L'électron n'existe cependant pas en tant qu'entité libre en solution, son activité n'est donc pas mesurable directement et il s'agit donc d'un paramètre empirique qui permet de réaliser des calculs thermodynamiques. Une valeur de potentiel redox basse ou négative favorise la présence d'espèces dites réduites, tandis qu'une valeur haute favorise les espèces oxydées.

Si l'on pose la réaction redox entre les couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 :



Celle-ci peut être décomposée en deux demi-équations (ou réaction de demi-pile) :



Pour la première demi-réaction, la constante réactionnelle K (dans le sens $Ox \rightarrow Red$) s'écrit :

$$K_1 = \frac{\{Red_1\}^c}{\{Ox_1\}^a \cdot \{e^-\}^n}$$

Où les termes entre accolades représentent les activités des espèces. Dans cet exemple, chacune des réactions compte pour le transfert d'un nombre identique d'électrons (n). Pour un couple redox donné, en solution aqueuse, l'équation de Nernst relie les termes thermodynamiques d'énergie associés à chacun des paramètres composant la réaction de demi-pile :

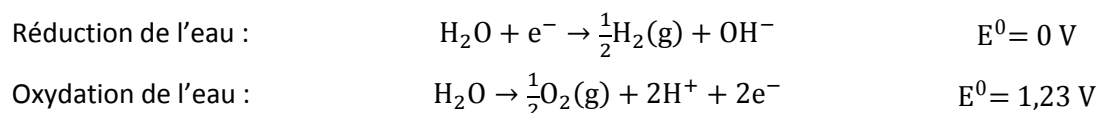
$$E_H = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\{Ox_1\}^a}{\{Red_1\}^c} \right)$$

où F est la constante de Faraday ($96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($8.314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) et T la température (en K). Le terme E^0 est lié à la constante réactionnelle de la réaction de demi pile

($E^0 = -RT/nF \cdot \ln(K)$) à l'état standard (pH=0, T=298.15 K, P=1bar), et est appelé potentiel d'oxydoréduction standard (en Volt). C'est en général une constante pour un couple Ox_i/Red_i donné. {Ox} et {Red} sont les activités respectives de l'oxydant et du réducteur. E_H est le terme d'énergie relatif à l'électron ($E_H = -RT/nF \cdot \ln\{e^-\}$) ; il est appelé potentiel formel d'oxydoréduction. Ce paramètre permet de déterminer la disposition d'un couple redox donnée à réagir avec un autre (dans un sens ou dans l'autre). Il est à noter que certaines réactions de demi pile ne font pas simplement intervenir l'oxydant et le réducteur d'un couple redox donné, mais peuvent également impliquer par exemple le solvant, des protons, des hydroxyles, etc. Toutes les activités des espèces intervenant dans la réaction doivent être prises en compte. La valeur du E_H peut donc fortement dévier de celle du E_0 en fonction des concentrations relatives en Ox et Red et selon les conditions du milieu (pH, température, etc.). Si deux couples redox (1 et 2) se trouvent dans le même milieu, les proportions relatives (Ox_i/Red_i) auront tendance à s'adapter de manière à atteindre l'équilibre redox (*i.e.* $E_{H1} = E_{H2}$). Par exemple, si $E_{H1} > E_{H2}$, alors il est possible de prédire que Red_2 va réduire Ox_1 . A l'inverse, si $E_{H1} < E_{H2}$, la réaction se passe dans le sens inverse (*i.e.* Red_1 va réduire Ox_2). La valeur de potentiel redox (formel ou standard) qui est déterminée pour un couple n'est donc pas une valeur absolue, mais une valeur relative qui est à comparer à celle d'un autre couple redox. Ces constantes sont par convention exprimées par rapport au potentiel standard d'oxydoréduction du couple H^+/H_2 , lui-même fixé par convention à la valeur de 0 V dans les conditions standards (à 25°C et 1 bar de H_2).

Un couple est dit « Nernstien » si la réaction redox associée est réversible du point de vue électrochimique, c'est-à-dire que les proportions relatives entre oxydant et réducteur peuvent être changées dans un sens ou dans l'autre par un apport suffisant d'énergie. Cette notion de réversibilité se distingue de la réversibilité « chimique » (capacité d'une réaction à se dérouler dans l'autre sens) ou réversibilité thermodynamique [1].

L'eau elle-même peut être soit un réducteur soit un oxydant pour une espèce chimique donnée. L'exemple suivant illustre l'application de l'approche Nernstienne aux couples redox de l'eau : O_2/H_2O et H_2O/H_2 :



L'équation de Nernst, appliquée à chacune de demi-équations, donne :

Réduction de l'eau :	$E_H = -0,059\text{pH}$
Oxydation de l'eau :	$E_H = 1,23 - 0,059\text{pH}$

Les deux droites aux pentes parallèles qui sont obtenus donnent ainsi les limites du domaine de stabilité de l'eau (figure 1 et figure 2).

Dans la nature, le fer peut se trouver dans une grande variété d'espèces chimiques en fonction des conditions environnementales : (i) sous forme élémentaire ou métallique, c.à.d. de degré d'oxydation zéro – Fe(0), et (ii) sous forme oxydée avec deux états de valence principaux, Fe(II) et Fe(III). Les formes oxydées du fer sont présentes dans les eaux naturelles sous forme d'ions aqueux – Fe^{2+} et Fe^{3+} – mais également sous formes hydroxylées, par exemple $FeOH^+$, ou complexées par d'autres ions comme le chlorure (ex : $FeCl^{2+}$) ou le fluorure. A titre d'exemple, la figure 1 (diagramme

dit de Pourbaix) montre les espèces principales du fer en solution aqueuse (sa spéciation en solution) en fonction des deux paramètres physicochimiques principaux que sont le pH et le potentiel redox, à l'équilibre thermodynamique. Outre la complexité de la spéciation du fer, cette figure permet de mettre en évidence que les formes redox Fe(II) (ex : Fe^{2+} , FeOH^+ etc.) et Fe(III) (ex : Fe^{3+} , FeCl^{2+} , FeOH^{2+}) sont les formes stables du fer dans l'eau. Dans toutes les conditions de pH, il existe des espèces de fer solubles, et beaucoup de couples redox du fer ont un potentiel se trouvant dans le domaine de stabilité de l'eau. La présence de deux formes redox différentes dans le champ de stabilité thermodynamique de l'eau permet au fer de jouer un rôle essentiel dans les réactions redox des cycles biogéochimiques car il peut intervenir en tant que réducteur ou en tant d'oxydant en fonction des variations des conditions environnementales.

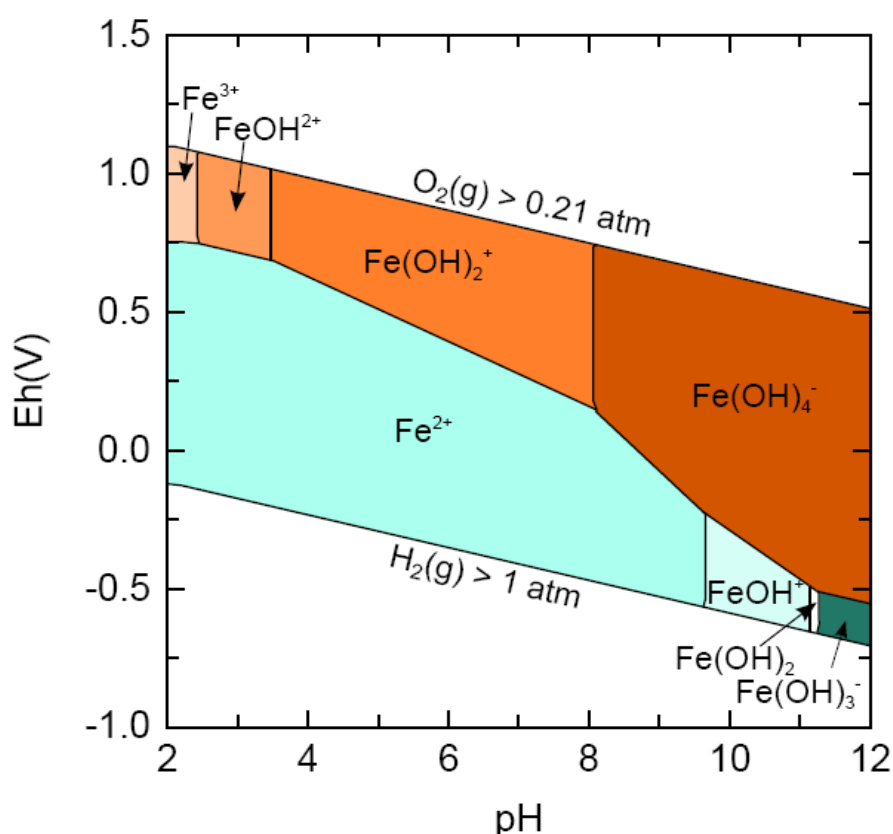


Figure 1 : Diagramme de Pourbaix du fer en solution aqueuse (fond ionique : NaCl à 10^{-2} mol/L ; concentration en fer totale de 10^{-4} mol/L). Calculs réalisés avec PHREEPLOT (www.phreeplot.org) en utilisant la base de données thermodynamiques THERMOTDEM (<http://thermoddem.brgm.fr/>).

Dans les environnements de surface, le fer peut également se trouver en tant qu'élément majeur dans la structure de nombreux minéraux dont les oxydes de fer (ex : la magnétite, Fe_2O_3), les oxyhydroxydes (ex : la goéthite, FeOOH), les sulfures (ex : la pyrite, FeS_2) ou dans des phyllosilicates. La figure 2 montre, qu'en fonction des conditions redox de l'environnement, le fer se trouve soit sous forme dissoute (Fe^{2+}), soit sous forme précipitée (solide) et que les formes solides de fer peuvent contenir du Fe(II), du Fe(III), voire les deux dans certains minéraux (magnétite et rouilles vertes par exemple). La présence importante du fer dans les minéraux de surface lui confère un pouvoir « tampon » sur le potentiel redox des solutions avoisinantes en tant que source ou puits d'électrons.

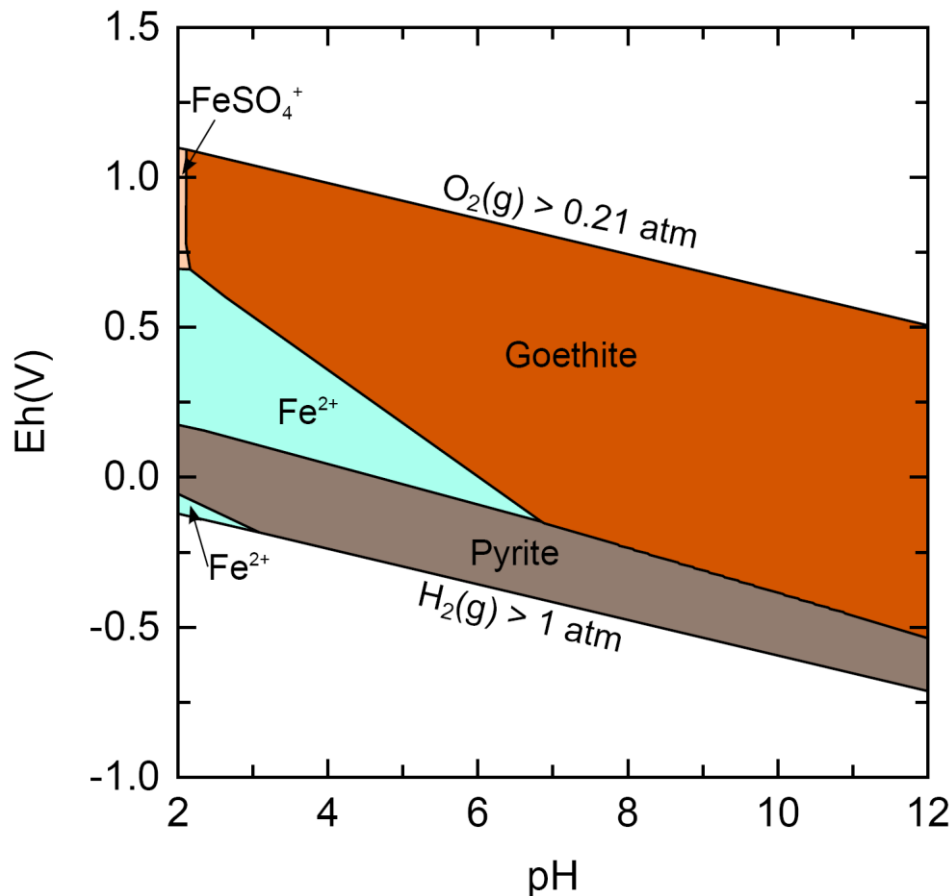


Figure 2. Diagramme de Pourbaix du fer en solution aqueuse dans le système NaCl-Fe-S avec équilibre possible avec la pyrite et la goethite (fond ionique : NaCl à 10^{-2} mol/L et Na₂SO₄ à 10^{-2} mol/L ; concentration en fer totale de 10^{-4} mol/L). Calculs réalisés avec PHREEPLOT en utilisant la base de données thermodynamiques THERMODDEM.

1.2. Effets des ligands sur le potentiel redox des couples Fe(II)/Fe(III)

En fonction de la nature des ligands de la sphère de coordination du fer en solution, le potentiel redox des couples d'espèces aqueuses du fer varie significativement. Par exemple, les potentiels de réduction standard des espèces aqueuses « simples » s'échelonnent de +0,77 V pour le couple Fe³⁺/Fe²⁺ qui domine à bas pH dans les solutions peu salines, à -0,11 V pour le couple Fe(OH)₄⁻/Fe(OH)₃⁻ qui domine à plus haut pH (figure 1). Les ligands organiques qui stabilisent soit les espèces Fe(II), tels que la phénanthroline, soit les espèces Fe(III), tels que le salicylate, étendent cet intervalle de variation de +1,12 V à -0,63 V.

De la même façon que les ligands en solution ont une influence sur le potentiel redox des couples Fe(II) /Fe(III) aqueux, la façon dont le fer peut être coordonné dans une structure minérale influence également son potentiel redox.

1.3. Pourquoi s'intéresser aux propriétés redox du fer contenu dans les argiles ?

Si les connaissances sur les espèces chimiques solubles du Fe sont relativement étendues, celles sur les propriétés redox du fer structural dans les minéraux, ainsi que sur les mécanismes des réactions impliquant de telles espèces, sont beaucoup plus limitées. En dehors des oxydes et des hydroxydes, une part importante du fer présent dans les environnements de surface se trouve dans des minéraux de composition chimique plus complexes tels que les phyllosilicates parmi lesquels on trouve les micas et les smectites. Cette dernière famille de minéraux est le sujet d'un nombre croissant d'études, du fait de leur présence ubiquitaire (sols, sédiments, roches sédimentaires) et des propriétés très particulières de leur fer structural (Fe_{str}) vis-à-vis des réactions redox. Les études des propriétés redox du fer structural peuvent mettre en lumière leur implication dans un grand nombre de mécanismes naturels ou induits par l'homme. Les domaines concernés vont des études sur la maturation de la matière organique, la mobilité des nutriments ou des polluants dans les sols et les sédiments [2]. La grande variété et la complexité des mécanismes impliqués font de l'étude des propriétés redox du fer structural un véritable challenge. La présente thèse de doctorat n'a pas pour ambition d'étudier les propriétés redox du fer dans l'ensemble des structures minérales, ni même dans l'ensemble des phyllosilicates, et se focalise ainsi uniquement sur l'étude du Fe_{str} dans les smectites dioctaédriques.

1.4. Quelles sont les techniques nécessaires à une telle étude ?

Plusieurs approches expérimentales permettent l'étude des propriétés des smectites et de leur fer structural. La première approche fait appel à la chimie classique (dissolution, titrages, expériences de sorption/desorption, réactions en solution, etc.) [3-9]. Le niveau de réduction d'une argile (*i.e.* rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{total}}$) est, en général, mesuré par digestion acide d'un échantillon et dosage par colorimétrie selon un protocole bien établi [10-13].

La seconde approche largement employée fait appel à la spectroscopie : en général spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe [14-19], diffraction des rayons X – DRX [20-24], spectrométrie d'absorption infra-rouge – IR [25-31] ou, plus rarement, spectrométrie d'absorption UV-visible [32-33], des méthodes faisant appel au rayonnement synchrotron (XAS : EXAFS [31, 34-36], XANES [34-35, 37-38]) ou la réflectance dans le visible et proche infra-rouge et proche ultra-violet – NIR-NUV [15, 39]. La spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe permet, entre autres, de distinguer les proportions en Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le solide, et de déduire son environnement (octaédrique ou tétraédrique). Cette méthode permet aussi de distinguer le Fe_{str} du Fe présent dans des oxydes ou des oxyhydroxydes [40-41]. La spectroscopie IR permet de mesurer les bandes d'absorbance IR des groupements hydroxyles présents dans une structure argileuse. La position de ces bandes dans le spectre est caractéristique de l'environnement cationique autour d'un groupement OH donné [26, 30-31], et est également sensible à l'état d'oxydation du Fe ainsi que la présence de fortes proportions de Fe tétraédrique [27-29]. L'absorption UV-visible est plus rarement utilisée, et se limite en général à la mesure d'une

bande (720 nm) attribuée aux phénomènes de transfert d'électrons entre Fe voisins et de valences différentes (IVTC) [32-33]. Cette méthode permet d'estimer le niveau de réduction d'une argile, mais est peu sensible et se limite donc à des échantillons fortement ferrugineux. La réflectance NIR-NUV est une méthode peu employée, bien que certaines études tendent à montrer que, en complément à l'IVCT, c'est une méthode relativement sensible à l'environnement du fer dans la structure, et très sensible à la présence de fer tétraédrique [15, 39]. Le XANES (au seuil du fer) permettrait de distinguer l'état d'oxydation du Fe, ainsi que sa coordination [34-35, 37-38]. L'EXAFS permet de déduire le voisinage cationique du Fe dans les feuillets octaédriques, en identifiant le nombre moyen de voisins, leur nature et la distance qui les sépare de l'atome cible. Enfin, la DRX peut permettre d'obtenir un certain nombre d'informations concernant l'organisation général de la structure (entre autres : paramètres cristallographiques, mode d'empilement des feuillets, mode de lacune *tv* ou *cv*). Dans tous les cas, l'interprétation convenable de données spectroscopiques nécessite de coupler ces techniques spectroscopiques à un modèle structural cohérent, et en général à des approches chimiques plus classiques.

Enfin, l'approche la plus directe pour pouvoir étudier les propriétés redox du Fe_{str} devrait provenir de l'électrochimie, puisque basée sur des mesures directes de courant et de potentiel dans un système redox. Malgré une bibliographie très fournie sur l'utilisation des smectites en électrochimie au cours des trente dernières années, un faible nombre d'études a donné des résultats significatifs dans l'étude des propriétés redox du Fe_{str} [42-43], du fait de la difficulté d'établir un contact électrique correct entre une électrode solide (Platine, Or, Argent, Cuivre, Carbone Vitreux...) et des particules d'argiles. Les avancées les plus importantes dans ce domaine ont été réalisées durant la même période que le présent travail de thèse [37, 44-45]. Nous avons eu connaissance de ces travaux avancés au cours du déroulement de la thèse, et avons donc décidé de nous focaliser sur d'autres aspects de la problématique.

Le travail développé au cours de cette thèse s'est organisé en plusieurs volets : revue critique de la bibliographie, puis acquisition de nouvelles données expérimentales de manière à concevoir un modèle structural, mécanistique et thermodynamique du comportement redox du fer dans les smectites dioctaédriques. Les smectites dioctaédriques font l'objet d'un nombre très important d'études depuis plus d'une quarantaine d'années. La revue de la littérature révéla qu'une quantité significative d'informations manquantes pouvaient être levée par une approche chimique « classique ». C'est cette approche, qui a donc été privilégiée, accompagnée de mesure en spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe . Une approche expérimentale plus électrochimique et relativement originale a aussi été tentée, avec cependant moins de succès (décrite en annexe à cette thèse). Ce manuscrit n'est pas un compte rendu exhaustif de tous les travaux qui ont été menés au cours de la thèse. D'autres approches expérimentales abordées au cours de la thèse (électrochimie classique et réflectance NIR-NUV) ont permis l'acquisition d'un certain nombre de données qui n'ont pas encore pu être interprétées, et ne sont pas abordées dans le présent manuscrit de thèse.

1.5. Organisation du manuscrit

Cinq chapitres composent ce manuscrit. Dans le chapitre 2, on s'attachera, dans une première partie, à montrer en quoi les spécificités structurales des minéraux argileux ont un impact sur les

propriétés redox du fer dans les argiles. Dans la seconde partie du chapitre 2, les approches existantes couplant observations expérimentales et modèles thermodynamiques sont analysées de près afin de bien identifier les lacunes et donc les pistes de progrès qui ont été envisagées pendant ce travail de thèse. Le chapitre 3 présente les principaux résultats obtenus par l'approche chimique (réduction d'argile et mesure de capacité d'échange cationique, CEC) pour élucider, entre autres, l'impact de la réduction du Fe_{str} sur la charge négative de l'argile. Une revue des modèles empiriques développés autour de ce phénomène est présentée, et un nouveau modèle empirique est proposé. Le chapitre 4 présente un algorithme mécanistique et statistique, faisant le lien entre le modèle empirique précédemment proposé, le modèle structural des smectites, les impacts observables de l'état de réduction du Fe_{str} sur la structure, et l'influence de la structure sur la réactivité redox du Fe_{str} . Enfin, le dernier chapitre 5 expose d'abord une critique des modèles thermodynamiques pour la réactivité redox du Fe_{str} , et propose des pistes pour développer un modèle thermodynamique cohérent. Les perspectives de développement et d'application des modèles présentés dans cette thèse seront exposées à la fin de ce dernier chapitre.

2. Structure et redox. De la minéralogie / cristallographie à la thermodynamique : analyse de la littérature

2.1. Présentation du chapitre

L'objet de ce second chapitre est d'introduire un schéma général du système étudié, c'est à dire du fer dans les smectites dioctaédriques, ses propriétés redox et l'impact de la structure sur ses propriétés, et la manière dont le comportement redox du Fe_{str} est actuellement interprété. Bien qu'une théorie permettant d'expliquer le comportement redox du Fe_{str} de manière détaillée soit inexistante, une quantité énorme d'informations sur la matière est déjà disponible dans la littérature, et plusieurs revues bibliographiques sur le sujet ont été publiées durant la dernière quinzaine d'années [46-52]. Il convient donc d'en présenter les grandes lignes ainsi que les lacunes de connaissances identifiées.

La spécificité du Fe_{str} découle de l'entremêlement des propriétés redox du fer avec les propriétés physicochimiques propres aux smectites. Une meilleure compréhension des propriétés redox du fer implique de rassembler un grand nombre d'informations, provenant de théories, de domaines scientifiques et d'approches expérimentales variées. La spécificité des minéraux argileux est présentée dans la première partie (§2.2). La seconde partie (§2.3) traite des relations entre le potentiel redox du Fe_{str} et son environnement structural expliquées par la théorie du champ cristallin. La troisième partie (§2.4) présente une étude mêlant approche géochimique et thermodynamique, appliquée à l'étude des propriétés redox du Fe_{str} présent dans certains types de silicates, et qui fait référence dans le domaine afin d'en explorer l'applicabilité à notre problématique. Enfin, la dernière partie (§2.5) relate les principaux résultats qu'apporte l'étude des propriétés redox du Fe_{str} des argiles et des micas par voie électrochimique.

2.2. Spécificités structurales des minéraux argileux en général et des smectites dioctaédriques en particulier

Afin de mieux comprendre la raison des expériences qui vont être menées et le choix des conditions expérimentales, il est important de mieux connaître le matériau qui va être étudié. Les paragraphes qui suivent donnent un aperçu rapide de ce que sont les argiles, en particulier les smectites dioctaédriques.

2.2.1. Structure et composition des argiles

Les minéraux argileux, se présentent sous forme de particules lamellaires hexagonales de petite taille (inférieure à 2 micromètres) constituées par des feuillets de couches d'octaèdres $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ et de couches de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (figure 3) reliées par une mise en commun d'oxygène O_2^- et de

groupements OH^- . Ces liaisons s'établissent entre les hydroxyles de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique.

En raison principalement de substitutions chimiques au sein de la structure du feuillet (Mg^{2+} à la place de Al^{3+} ou Fe^{3+} exemple), il existe une charge électronique permanente négative du feuillet argileux ; elle est compensée par des cations qui viennent dans les espaces interfoliaires et qui peuvent, dans certaines structures (par exemple les smectites), s'échanger avec des cations présents dans les solutions adjacentes, conférant ainsi à l'argile une capacité d'échange cationique (la CEC).

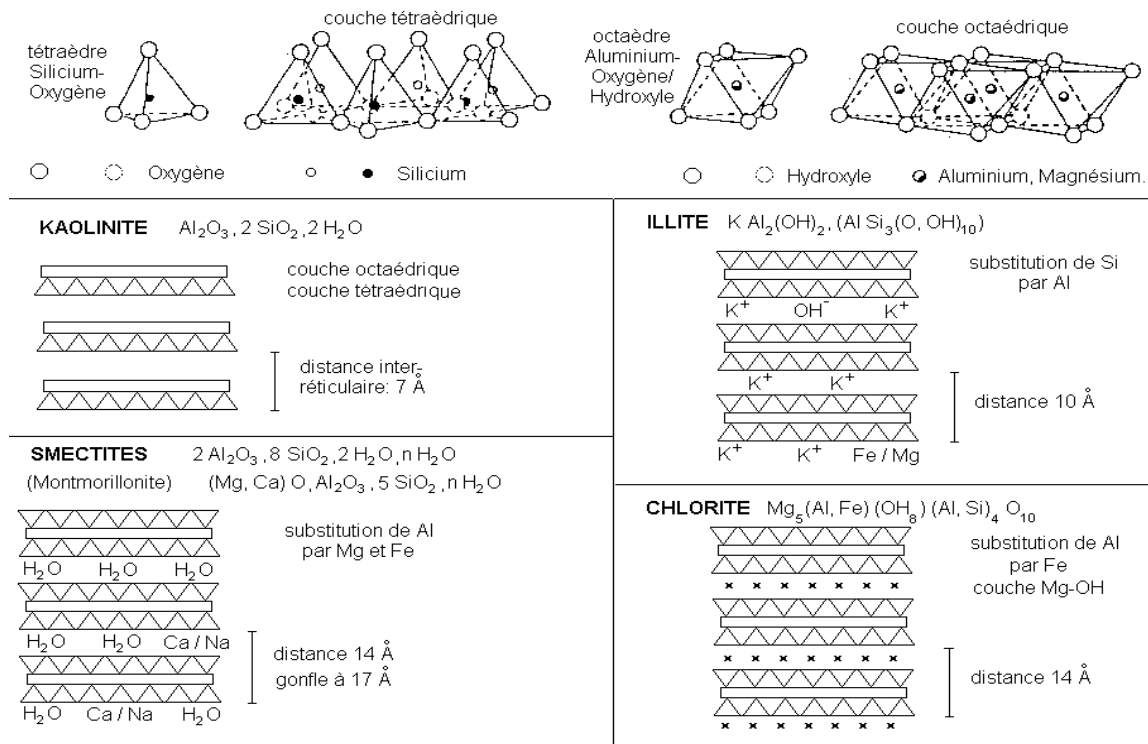


Figure 3 : Structure des minéraux argileux

Les différentes espèces argileuses se distinguent par le nombre d'associations de ces couches, et par la nature et le nombre de cations remplissant les cavités hexagonales. On distingue trois types d'association de feuillets (figure 3) :

- Feuille de type 1:1 ou TO : ce feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (ex : famille de la kaolinite).
- Feuille de type 2:1 ou TOT (coordinations tétraédriques - octaédriques - tétraédriques) : ce type de feuillet résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques (ex : famille des smectites).
- Feuille de type 2:1:1 : ce type de feuillet est issu de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques (ex : famille des chlorites).

Ici nos recherches porteront sur les smectites et leur feuillet de type 2:1 ou TOT.

2.2.2. Les smectites

Les smectites dioctaédriques sont un groupe d'argiles comprenant trois sous-familles : les montmorillonites, les beidellites et les nontronites (tableau 1). Elles se distinguent des smectites trioctaédriques par le fait que seulement 2 sites octaédriques sur 3 soient régulièrement occupés par des cations. La structure des smectites est à empilement de type T-O-T (figure 4). Un feuillet trioctaédrique possède en fait 2 types de sites octaédriques régulièrement agencés : 2/3 de sites avec les groupements hydroxyles en position *cis*, et 1/3 de sites *trans*. Dans un feuillet dioctaédrique, seulement 2/3 des sites octaédriques sont occupés, et 1/3 régulièrement sont inoccupés. Pour cette raison, deux modes d'occupation peuvent être identifiés pour un feuillet dioctaédrique (figure 5) : *trans*-vacant (*tv*, i.e. les sites inoccupés sont uniquement trans), ou *cis*-vacant (*cv*, i.e. la moitié des sites cis sont inoccupés, les sites occupés sont donc à 50% trans). Chez les smectites, les cations Si^{4+} et Al^{3+} respectivement situés au centre des tétraèdres et octaèdres sont substitués par d'autres cations ayant des charges plus faibles :

- en site tétraédrique : Si^{4+} par Al^{3+} ou Fe^{3+} ;
- en site octaédrique : Fe^{3+} ou Al^{3+} par Mg^{2+} ou Fe^{2+} .

Tableau 1 : Classification des smectites, d'après [53] (M^{2+} : cation divalent)

Rapport Charge Tetra Charge Octa	Smectites dioctaédriques		Smectites trioctaédriques	
	Cations octaédriques majoritaire	Type de smectite	Cations octaédriques majoritaire	Type de smectite
$X_t/X_o < 1$	Al^{3+} (M^{2+})	Montmorillonite	Mg^{2+}	Stevensite
$X_t/X_o > 1$	Al^{3+}	Beidellite	Mg^{2+} (Li^+)	Hectorite
	Fe^{3+}	Nontronite	Mg^{2+}	Saponite

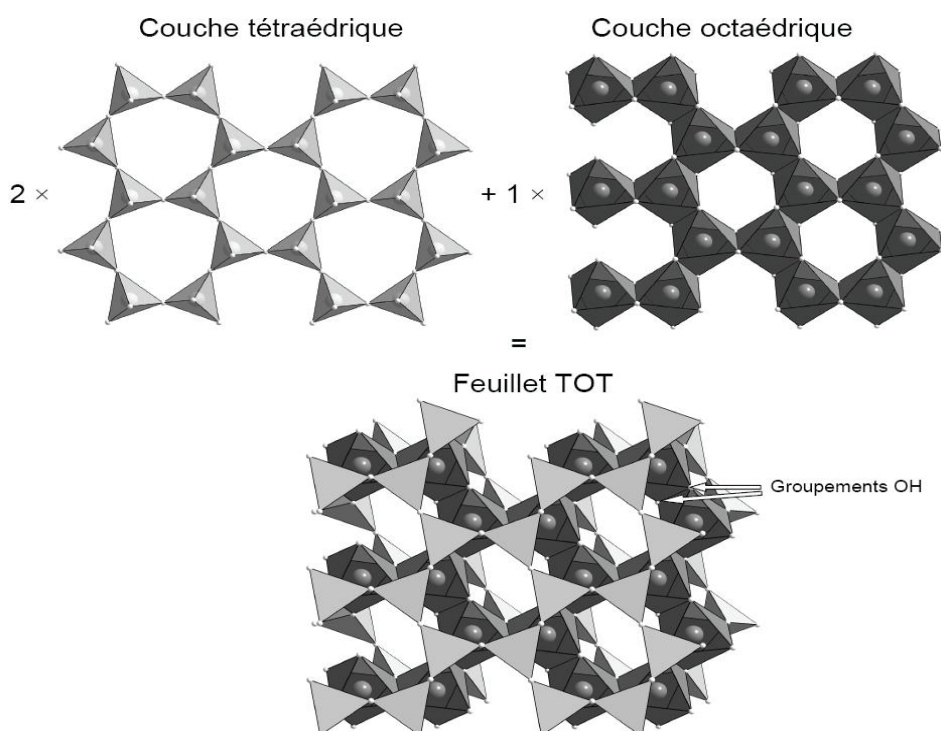


Figure 4 : Structure TOT dioctaédrique

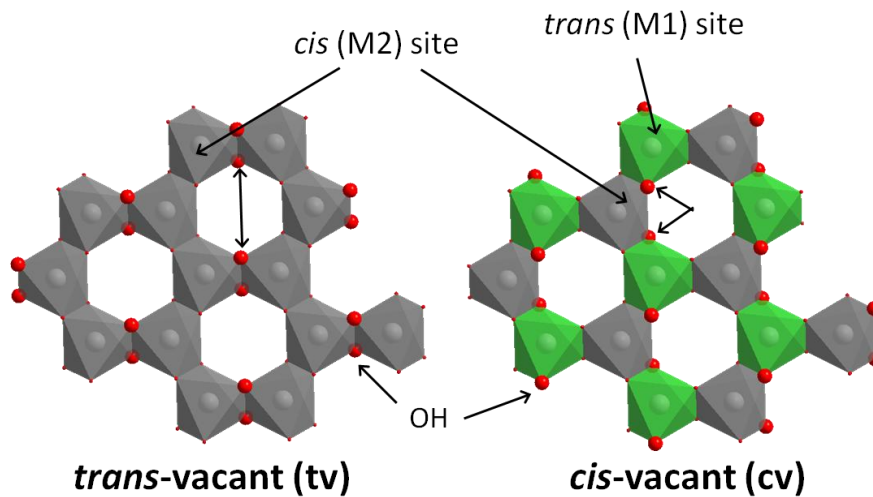


Figure 5 : Couches octaédriques *trans*- ou *cis*-vacants

Ces substitutions provoquent alors une augmentation de la charge négative de l'argile (perte de charge positive). Pour assurer alors la neutralité de l'ensemble, cette variation de charge est compensée par 2 phénomènes (figure 6) :

- l'augmentation de la CEC (ajout de cations entre les feuillets dans l'espace interfoliaire) ;
- la perte de groupements OH- structuraux (la déhydroxylation).

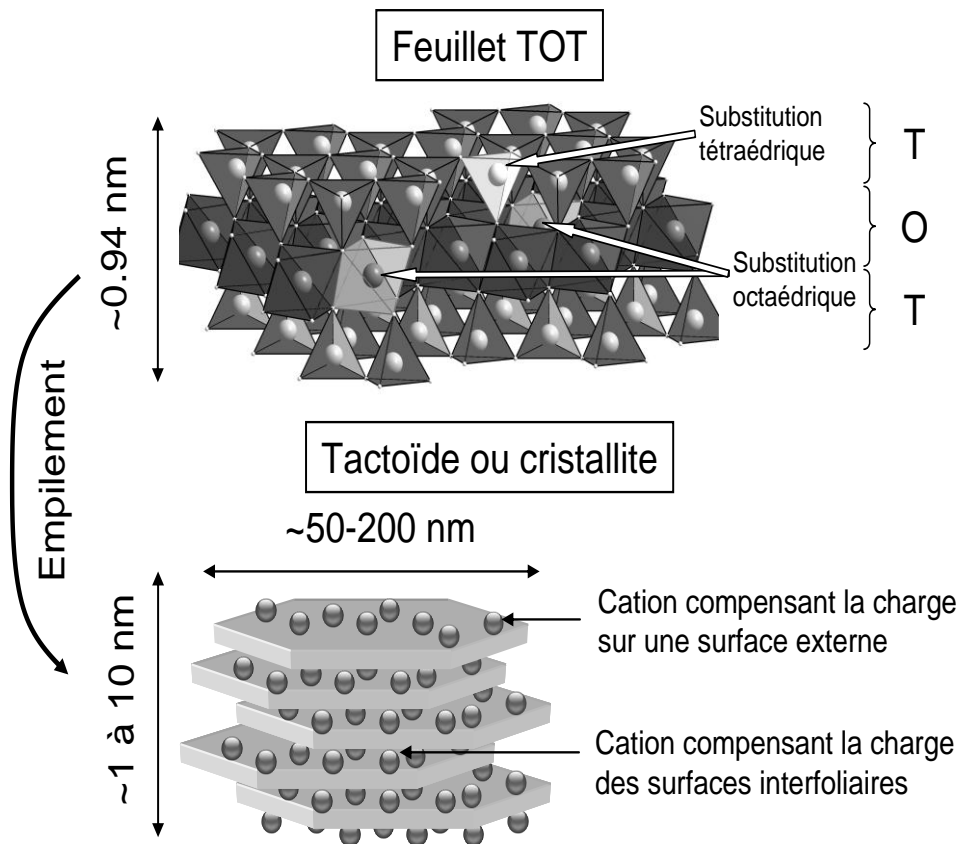


Figure 6 : Phénomène de CEC d'après [54]

Les cations compensateurs sont nommés cations échangeables car ils peuvent s'échanger avec des cations présents en solution et leurs proportions relatives sont liées à la composition de la solution en contact avec l'argile. Les feuillets TOT et leurs cations compensateurs de charge s'empilent en cristallites/particules (ou tactoïdes selon les auteurs) d'épaisseurs variables selon les conditions (suspension versus état compacté, type de cation échangeable, force ionique principalement). De fait, les cations compensateurs sont localisés, soit sur une surface en contact avec la solution (surface externe ou basale), soit sur une surface à l'intérieur de l'empilement (milieu interfoliaire).

Les charges structurales dues aux substitutions dans le feuillet TOT constituent la charge permanente des surfaces (σ_0) car elle ne dépend pas des conditions physicochimiques de la solution en contact avec l'argile. Par opposition, il existe également une charge dite variable (σ_H) qui est due à la rupture du réseau cristallin en bordure de feuillet. La charge de ces atomes d'oxygène (-2) présents sur ces surfaces de bordure n'est pas compensée entièrement par les charges des cations adjacents du réseau cristallin. Les sites chargés ainsi créés peuvent s'hydroxyler ($>S-OH^{x+1}$ où $>S$ représente un site de bordure et $x+1$ sa charge formelle), se protoner ($>S-OH_2^{x+2}$) et se déprotoner ($>S-O^x$) en fonction du pH. Par ailleurs ces sites peuvent également complexer spécifiquement certains ions présents en solution ou réagir par réaction d'échange de ligand. Ces phénomènes rendent la charge de bordure variable en fonction de la composition chimique de la solution.

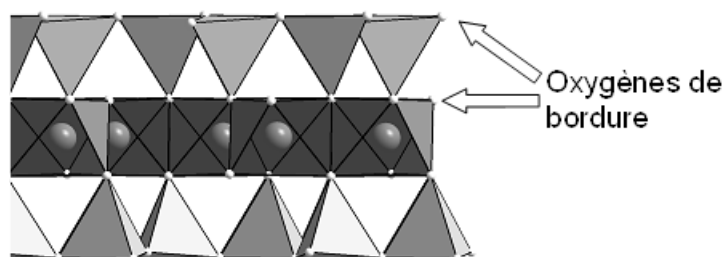


Figure 7 : Localisation des charges variables dans les feuillets TOT

Les cations qui compensent la charge négative des feuillets de smectites peuvent s'échanger avec les cations présents en solution. Ces échanges surface/solution sont rapides et la composition cationique à la surface de l'argile est ainsi une « image » de la composition cationique de la solution.

La somme de la charge permanente et variable, (σ_0 et σ_H) correspond à la capacité d'échange cationique (CEC) de la smectite. Sous le terme de CEC se cache donc une complexité liée aux types de charges et à leur localisation. On peut également ajouter à cette complexité la nature de l'élément chimique responsable de la charge dans les feuillets tétraédriques (Al^{3+}) et/ou octaédriques (ex : Fe^{2+} ou Mg^{2+}). Trois types de smectites dioctaédriques sont donc identifiables, de par les proportions cationiques dans leur feuillet octaédrique et la localisation de la charge (tableau 1). Nontronites et beidellites forment, en fait, une série continue de smectites suivant leur teneur total en fer (octaédrique et tétraédrique), la nontronite étant l'extrême ferrugineux. En allant plus loin, les montmorillonites peuvent être distinguées des nontronites/beidellites par le fait qu'elles seraient purement cv quand le second groupe serait tv [55].

Dans cette structure, le fer (structural) peut se trouver dans deux modes de coordination : généralement octaédrique, et moins fréquemment tétraédrique (figure 8). Son environnement va aussi

varier selon l'occupation des sites octaédriques (Mg, Al, Fe) tétraédriques (Si, Al, Fe) voisins, et selon sa position *cis* ou *trans*. Du fer peut également se trouver parmi les cations échangeables sur les surfaces basales ou dans l'espace interfoliaire (fer échangeable), ou bien adsorbé sur les bords des particules. Ces espèces ne sont toutefois pas considérées dans cette thèse comme du fer structural. La présente thèse **se concentre sur le fer structural *sensu-stricto* du feuillet TOT**, sur lequel un très grand nombre d'études a déjà été publié.

2.2.3. Spécificité du fer structural des smectites

Le Fe_{str} des smectites fait l'objet d'un nombre d'études sans cesse croissant. Le nombre en lui-même de revues bibliographiques publiées durant les 15 dernières et focalisées sur les propriétés redox du Fe_{str} permet d'apprécier la spécificité et complexité du sujet [46-52]. La présente thèse se focalise précisément sur la relation réciproque entre les propriétés redox du Fe_{str} et la structure des smectites. L'objectif de ce paragraphe n'est bien sûr pas d'énumérer chacune des nombreuses particularités du Fe_{str} , celles-ci seront abordés progressivement dans le développement des présents travaux de thèse. Il s'agit néanmoins de donner certaines clefs permettant de mieux appréhender la spécificité du Fe_{str} et le choix de l'approche théorique et expérimentale qui a été fait.

Dans les conditions standards, les matériaux de références généralement étudiés se présentent sous la forme de fines poudres totalement oxydées (le fer structural est sous forme Fe^{3+}). Les montmorillonites étudiées sont généralement pauvres à moyennement riches en fer (<0.5 mmole de Fe/g), et celui-ci est toujours en position octaédrique [48]. Les nontronites de références, quant à elles, contiennent généralement de fortes teneurs en fer (3-4.5 mmole de Fe/g), et les échantillons naturels les plus ferrugineux, mais plus rares, peuvent même montrer de fortes proportions en fer tétraédrique (jusqu'à 20%, [35]). Cette seconde catégorie de Fe_{str} possède des propriétés distinctes de la première. Les propriétés du Fe_{str} octaédrique semblent déjà relativement complexes à élucider, et celui-ci est plus fréquent. Dans la littérature, de manière plus générale, c'est, ainsi, le fer octaédrique qui est d'avantage étudié et souvent simplement désigné comme Fe_{str} .

La première particularité du fer structural vient du fait qu'il peut échanger des électrons avec des espèces en solution, tout en restant dans la structure cristalline (figure 8). Le niveau de réduction d'une argile (rapport Fe^{2+}/Fe total) d'une argile peut être manipulé, par voie chimique ou bactérienne, sans que le minéral n'encoure de dissolution significative [56-57]. Les argiles ferrugineuses auraient ainsi des propriétés de pièges ou de sources à électrons selon les conditions environnantes. Sous leur forme oxydée, les argiles peuvent être partiellement réduites par du Fe^{2+} en solution [58] (ce qui distingue déjà une partie du Fe_{str} du fer aqueux) et par certains composés organiques comme le naphthol [59]. Les argiles peuvent également être moyennement réduites par des bactéries [57, 60] et dans de proportions plus grandes par de puissants réducteurs chimiques [56, 61]. Les niveaux de réduction les plus étendus sont obtenus quand le traitement chimique (généralement par le traitement citrate-bicarbonate-dithionite ou CBD) est accompagné d'un chauffage (70-80°C). Sous sa forme réduite, le couple $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ structural des argiles montre de manière plus évidente une réactivité redox très différente de celles de son homologue aqueux. Le Fe^{2+} octaédrique semble pouvoir réduire un nombre important de composés organiques et inorganiques que le Fe^{2+} aqueux ne réduit pas [6-8, 62]. Celui-ci semble de plus montrer une cinétique d'oxydation complexe (biphasique, pseudo premier ordre) suggérant la présence de plusieurs sites Fe^{2+} ayant des réactivités dis-

tinctes au sein de la structure [7], ainsi que des phénomènes de transferts de charges inter-valences entre sites Fe^{3+} et Fe^{2+} adjacents [7, 33].

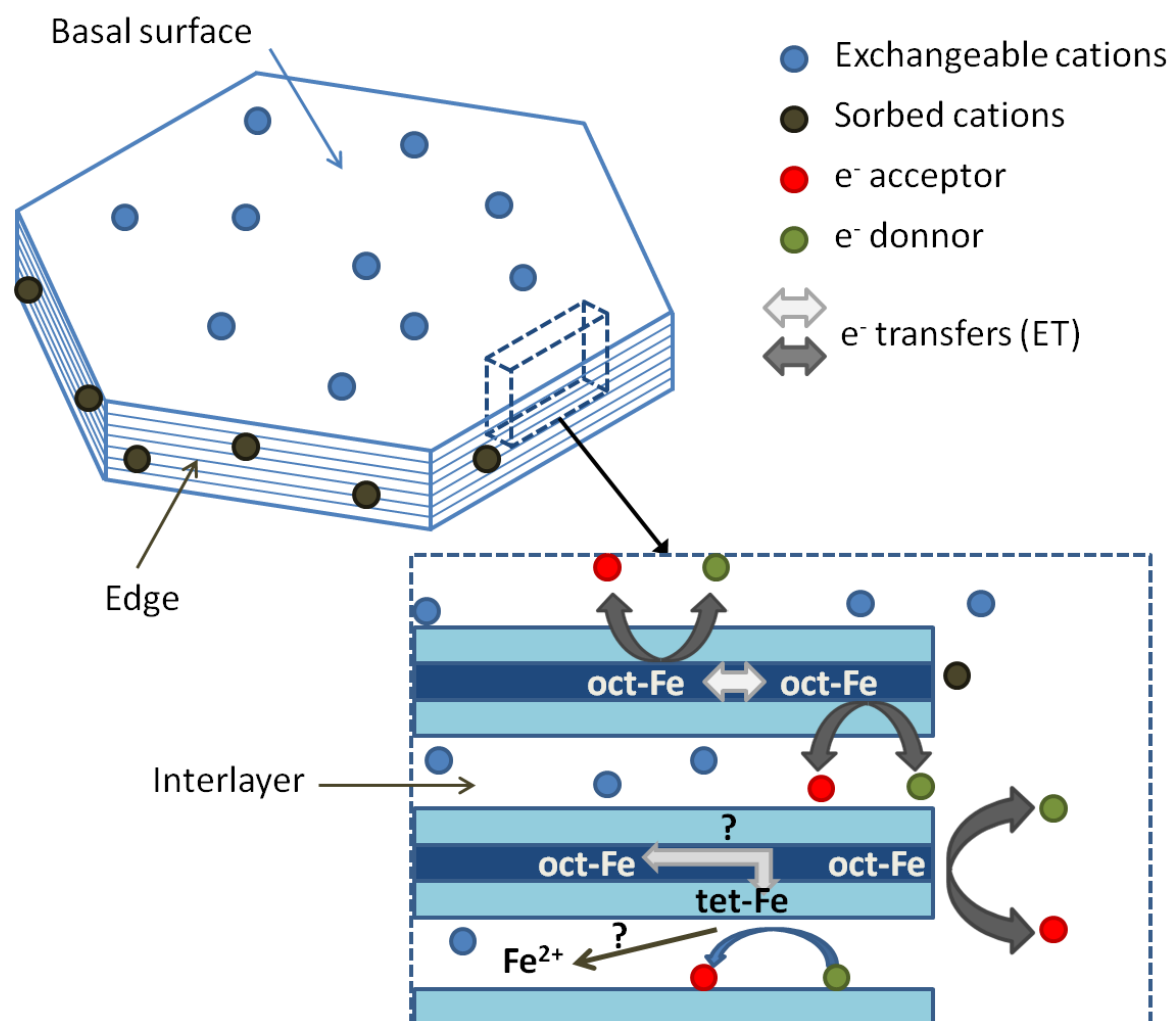


Figure 8: Environnement du fer dans les smectites et réactions redox associées

Si l'appartenance à la structure smectitique confère au fer des propriétés particulières, les changements d'état redox de ce dernier peuvent de manière réciproque avoir des conséquences importantes sur l'état de la structure et sur les propriétés physicochimiques globales de l'argile. Ces conséquences s'observent d'autant plus si une forte proportion de Fe_{str} est présente et si les changements redox sont importants. C'est en particulier sur les nontronites que les changements les plus « spectaculaires » s'observent. Jaunes/vertes sous leur forme oxydée (de par la forte présence de Fe^{3+} octaédrique), leur couleur vire au bleu profond, voire au gris sombre à des niveaux de réduction extrêmes. Ce changement visible dû à la réduction s'accompagne d'un nombre important de variations dans leurs propriétés colloïdales, leur basicité de Lewis, leur CEC, leur réactivité redox, leur cristallinité, etc. [49]. Ces variations physicochimiques sont attribuées à des transformations plus ou moins importantes au sein de leur structure même, se produisant en réponse des changements de valence du fer et une déstabilisation de la structure : augmentation de la charge négative accompagnée de déhydroxylation [63], voire de migration des cations octaédriques pour former des petits clusters trioc-

taédriques [34]. Les processus de ré-oxydation, voire de répétition de cycles d'oxydoréduction, indiquent que des transformations redox peuvent altérer les propriétés structurales d'une argile de manière notoire, et donc que les propriétés redox d'une argile sont réciproquement influencées par son histoire redox [34, 37, 45, 51].

L'ensemble de ces particularités suggère une relation complexe entre plusieurs facteurs. D'une part, la manière dont le mécanisme d'oxydoréduction procède au sein de la structure semble dépendre de l'agent réducteur (ou oxydant) [49]. Les propriétés redox propres du Fe_{str} semblent dépendre de sa position dans la structure, et des propriétés de la structure elle-même (charge, composition, organisation) [27, 63]. Les propriétés de la structure sont elles-mêmes influencées par l'état redox du Fe_{str} [4, 51, 56]. Enfin l'occurrence, l'étendue, et la réversibilité des mécanismes dépendent autant des propriétés propres à la structure qu'à l'étendue du processus de réduction [63].

Les études sur les propriétés redox du Fe_{str} impliquent généralement des argiles réduites chimiquement. Les études portant sur les mécanismes de ré-oxydation voire de cycle redox, commencent à se généraliser, mais l'étude du mécanisme de réduction des smectites oxydées, et plus particulièrement de la dépendance et des effets sur la structure, reste un sujet ouvert. De par son très fort intérêt environnemental, le nombre d'études portant sur la réduction bactérienne est sans cesse croissant, mais tout de même plus limité par rapport aux études impliquant la réduction chimique. Ainsi, du fait d'un plus fort volume de connaissances à disposition dans la littérature, l'approche théorique et expérimentale adoptée dans cette thèse s'est focalisée sur le mécanisme « simple » de réduction du fer structural par voie chimique et les influences réciproques entre la structure, les propriétés redox du Fe_{str} et le mécanisme de réduction. Les travaux se sont plus précisément intéressés à la structure des nontronites pour plusieurs raisons. Elles sont largement étudiées et plusieurs échantillons de références ayant des propriétés distinctes (en particulier la teneur en fer) sont à notre disposition. D'un point de vue expérimental, du fait qu'elles contiennent plus de fer, la manipulation de leur état redox est plus aisée. En outre, de faibles quantités peuvent être utilisées dans les expériences, sachant que ces matériaux nécessitent une purification préalable et que les quantités disponibles pour une expérience sont, en général, limitées. Ces matériaux peuvent, en revanche, avoir de fortes teneurs en fer tétraédrique, ce qui nécessite d'être pris en considération.

2.3. Environnement structural du fer et potentiel redox : approche théorique

2.3.1. Pourquoi une approche théorique ?

La connaissance des énergies libres de formations des réactifs et des produits dans les conditions standard permettent le calcul des énergies libres de réaction, qui peuvent être reliées au potentiel standard. Grâce à l'équation de Nernst, les déviations par rapport à l'état standard peuvent être prises en compte pour obtenir des potentiels formels de réduction dans des conditions données (ex : pH, température, P_{O_2}). Lorsque les énergies libres de formations sont inaccessibles, une seconde approche peut être appliquée pour dériver les énergies libres de réactions, et donc les potentiels de réduction. Cette approche implique la détermination des structures électroniques par spectroscopie

et calculs théoriques. C'est cette approche, développée par James E. Amonette [64] qui est décrite dans les paragraphes suivants.

2.3.2. Principes de base

Le fer (numéro atomique $Z = 26$) fait partie de la famille des métaux de transitions. Cette famille comporte les éléments qui ont une sous-couche d incomplète ou qui peuvent donner un cation ayant une sous-couche d incomplète. Le fer fait partie de la première catégorie. Sous forme élémentaire, sa configuration fondamentale, selon la règle de Klechkowski (Madelung pour les anglo-saxons), s'écrit $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$. Le fer peut aussi se trouver sous formes ionique Fe^{2+} ou Fe^{3+} ; il n'y a dans ce cas plus que 6 ou 5 électrons dans la couche 3d. Une couche d comprend 5 orbitales d'égales énergies (c'est-à-dire dégénérées) en absence de champ électrostatique (figure 9). L'occupation de ces niveaux d'énergies suit la règle de Hund : un e^- est placé sur chaque orbitale, en partant des orbitales de plus basses énergies, si le nombre d' e^- dépasse 5, un e^- de spin opposé est ajouté par orbitale. La répulsion entre deux e^- présents sur une même orbitale nécessite une petite énergie de couplage supplémentaire. La configuration haut spin ($1e^-$ /orbitale) est plus favorable énergétiquement. Un gain de stabilité s'observe si toutes les orbitales sont à moitié occupées, comme dans le cas de Fe^{3+} .

Fe^{2+} et Fe^{3+} peuvent se retrouver en coordination 6 (octaédrique), la coordination 4 (tétraédrique) est surtout observée pour le Fe^{3+} parce que plus stable. En coordination 6, la configuration « bas spin » est aussi possible pour les deux degrés d'oxydation, mais est surtout observée avec des ligands ayant une capacité substantielle de retro-donation- π , comme par exemple dans les complexes cyanure et phénanthroline. Avec des complexes de types oxygène ou fluor, on observe exclusivement la configuration « haut spin ». Lorsque les orbitales 3d s'hybrident avec les orbitales de valence des ligands (usuellement 2p), leurs niveaux d'énergie sont influencés par le type de ligand à la forme du champ de ligand. En effet, les formes et les orientations respectives de chaque orbitale diffèrent selon la position d'un ligand spécifique, donc leurs énergies vont aussi changer. Ces changements de structure électronique affectent Fe^{2+} et Fe^{3+} de manière différente, cela affecte aussi les stabilités relatives de $Fe(II)$ et $Fe(III)$ mesurables par leurs propriétés thermodynamiques, tel le potentiel de réduction. On trouve ainsi une très grande variété de valeurs pour le potentiel redox standard du couple $Fe(II)/Fe(III)$ selon la manière dont les espèces sont complexées : 1,12V pour le complexe tris-phénanthroline, 0,77V pour les ions aqueux, -0,02V pour le complexe tris-oxalate, -0,63V pour le complexe tris-salicylate.

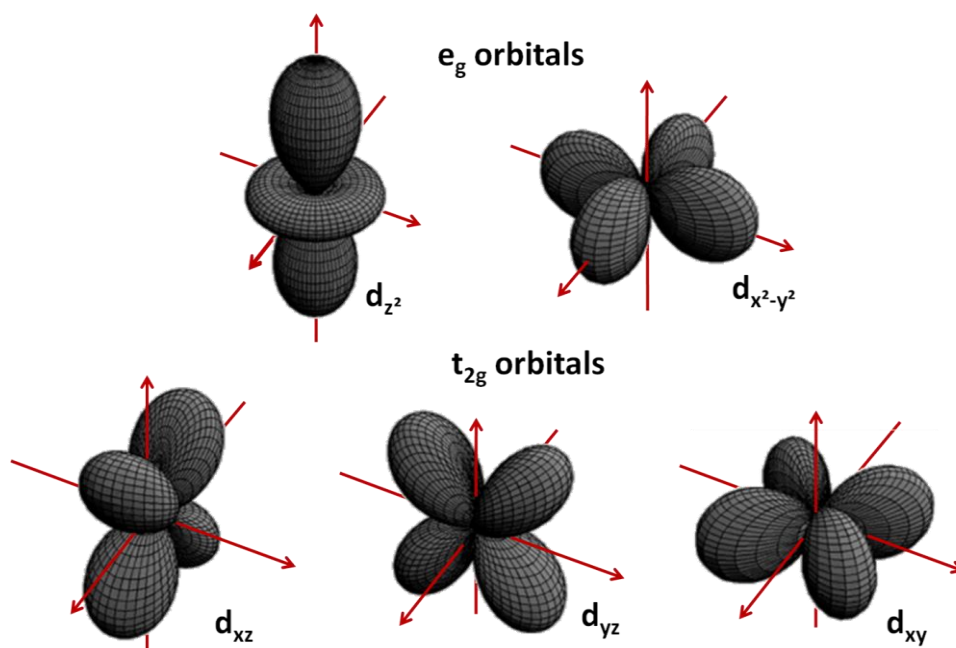


Figure 9: Géométrie des 5 orbitales électroniques de la couche d

Les changements de structure de la bande de valence (*i.e.* un changement des énergies relatives des orbitales de valence) qui résultent en des changements de forme et de force du champs de ligands peuvent être expliqués par la théorie du champ cristallin (Crystal Field Theory, CFT) [65].

2.3.3. La théorie du champ cristallin

La théorie du champ cristallin consiste en une analyse purement électrostatique des interactions entre les ligands, considérés comme des charges ponctuelles, et chacune des orbitales-d du Fe. Cette théorie ne tient pas compte des cas avec divers degrés de recouvrement d'orbitales moléculaires ou de cas comme la retro-donation- π . La CFT est ainsi surtout utilisée pour prédire les changements de structures électroniques résultant de changement d'arrangements spatiaux d'un type unique de ligand [66]. Malgré ces limitations, l'application de la CFT aux environnements du fer dans des structures de types oxydes ou silicates demeure appropriée. En effet, ces structures montrent souvent des sites octaédriques distordus, résultant de substitutions de cations de diverses tailles et de lacunes dans la structure. Les feuilletts octaédriques ont aussi tendance à se ponter avec des structures tétraédriques, en feuilletts ou en chaines. Selon la CFT, lorsque la symétrie sphérique de l'environnement électronique passe à une symétrie parfaitement octaédrique (coordination 6, cubique face centrée O_h), les niveaux d'énergie des 5 orbitales d se retrouvent séparés en deux groupes e_g et t_{2g} , séparés par une différence d'énergie Δ_0 (figure 10). Δ_0 représente l'éclatement du champ cristallin dû aux formes différentes des orbitales-d (figure 10). Dans le domaine des études sur les minéraux de type silicates, le cas du fer octaédrique est le plus couramment étudié car cette configuration est la plus courante pour Fe^{3+} et Fe^{2+} . Certaines espèces contiennent néanmoins du Fe^{3+} en coordination tétraédrique, dans des proportions moindres. Certaines différences entre ces deux configurations sont indiquées sur les illustrations (figure 10), mais la discussion qui suit se limite au cas du fer octaédrique.

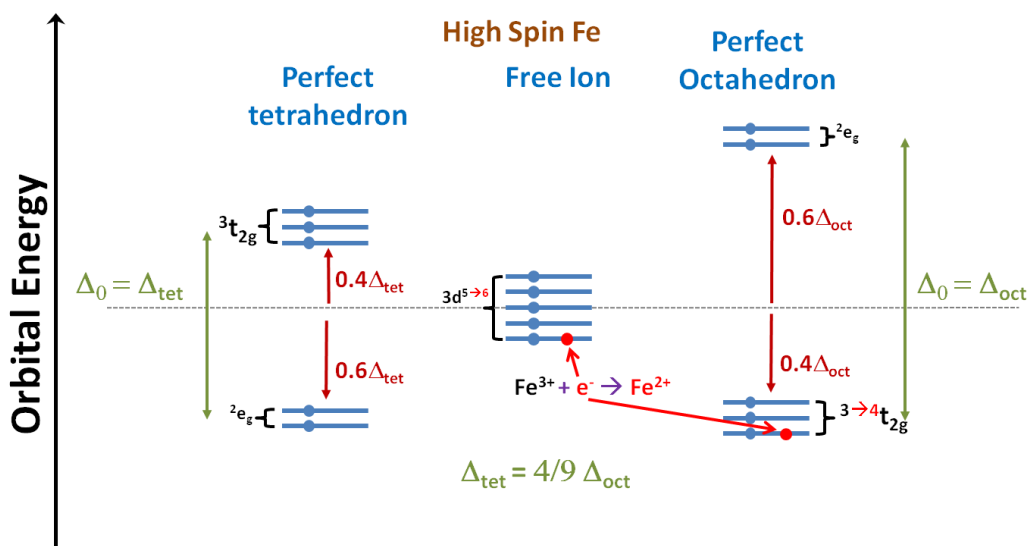


Figure 10 : Eclatement du champ cristallin pour le fer « haut-spin », en tant qu'ion libre, en coordination 6 avec une symétrie parfaitement octaédrique et en coordination 4 avec une symétrie parfaitement tétraédrique.

Dans le cas d'une symétrie octaédrique, les 3 t_{2g} ont des densités électroniques localisées principalement entre les axes C_4 (x,y,z), les deux e_g ont des densités électroniques localisées sur les axes C_4 . Les répulsions électroniques entre ligands localisés sur les axes octaédriques affectent d'avantage les e_g que les t_{2g} . Les orbitales e_g ont donc moins de chance d'être occupées. Le niveau moyen d'énergie des 5 orbitales-d reste le même, mais les e_g sont décalées vers un niveau supérieur ($+0,6 \Delta_0$) au niveau moyen, et les t_{2g} sont décalées vers un niveau d'énergie inférieur ($-0,6 \Delta_0$) au niveau moyen. Pour un Fe haut spin, Δ_0 est inférieur à 70 % de l'énergie de couplage des e^- . Si Δ_0 passe ce seuil de 70 %, la configuration « bas spin » est adoptée. Cela a pour conséquence que tous les e^- occupent les trois t_{2g} et le couplage maximum d' e^- se produit. C'est le cas, par exemple, avec des ligands de type phénanthroline et cyanure. Pour Fe^{3+} avec une configuration $5d$ haut-spin, l'énergie électronique globale de l'ion en coordination octaédrique est identique à celle de l'ion en symétrie sphérique, puisque les électrons sont distribués sur les 5 orbitales-d disponibles. Par contre, pour la configuration d^6 de Fe^{2+} , le 6^{ème} e^- se couple avec l' e^- de l'orbitale de plus basse énergie. Ce qui résulte donc en une nette décroissance de l'énergie totale des e^- de la couche d par rapport celle de l'ion en symétrie sphérique. La portée de cette décroissance est appelée énergie de stabilisation du champ cristallin (CFSE). Pour $Fe(II)$, la CFSE est toujours égale à la différence entre le niveau moyen d'énergie des orbitales de l'ion en symétrie sphérique et l'énergie de l'orbitale de plus basse énergie. Donc pour la symétrie parfaitement octaédrique, le CFSE est de $0,4 \Delta_0$.

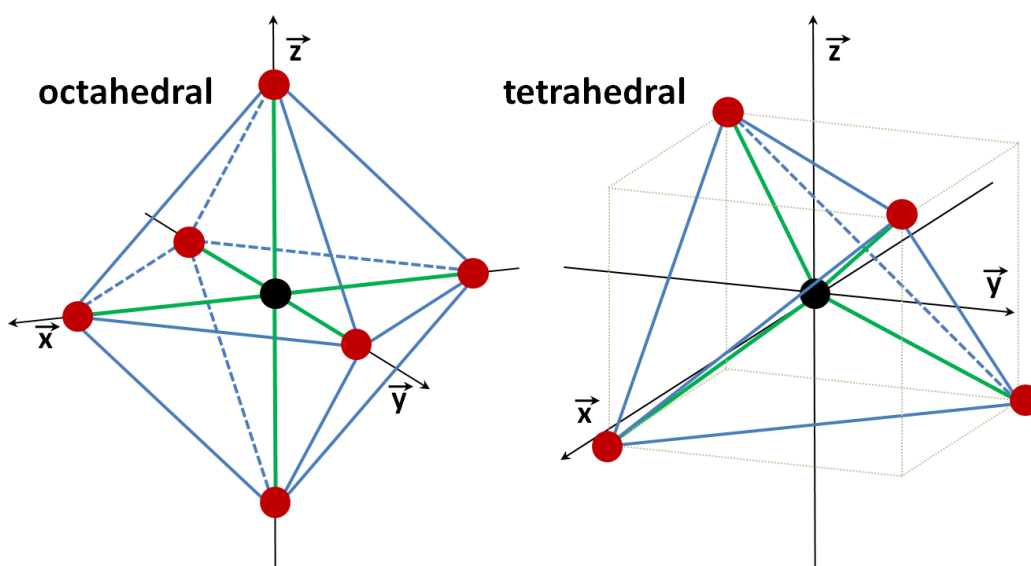


Figure 11: Orientation usuelle des axes (x,y,z) en coordination octaédrique (gauche) et tétraédrique (droite).

Les distorsions de la forme de l'environnement octaédrique abaissent d'autant plus la symétrie du complexe, un éclatement supplémentaire des orbitales-d est alors observé. Certains types de distorsions retenant quelques éléments de symétrie peuvent être envisagés, par exemple trigonale, tétragonale et rhombique. Une distorsion trigonale correspond à une élongation ou une contraction le long d'un des axes C_3 (perpendiculaires aux faces). Les distorsions tétragonales correspondent à un changement de longueur le long de l'un des axes C_4 . Les distorsions rhombiques correspondent à un changement de longueur le long de deux des axes C_4 , si bien que les longueurs selon les trois axes sont différentes. Les feuilletés octaédriques des minéraux argileux présentent généralement un amincissement, les sites cationiques étant compressés le long de l'axe trigonal perpendiculaire au feuillet. En plus de ce type de distorsion, l'environnement octaédrique peut être réduit à la symétrie monoclinique, où aucune des six longueurs n'est équivalente.

L'effet des distorsions sur l'éclatement du champ cristallin peut être estimé en utilisant une méthode développée par Wood and Strens [66]. Cette méthode a été développée à partir des équations de Ballhausen [67], basées sur l'approximation de point de charge et permettant de calculer les énergies relatives de chacune des orbitales, dans des environnements géométriques parfaits à partir d'une valeur connue de Δ_0 . La méthode de Wood & Strens permet d'obtenir l'énergie d'une orbitale d à partir de l'équation suivante :

$$E = 0.6\Delta_x(C_1 B_2/B_4 + C_2) + 0.6\Delta_y(C_3 B_2/B_4 + C_4) + 0.6\Delta_z(C_5 B_2/B_4 + C_6)$$

L'énergie (en cm^{-1}) est, en fait, la somme de trois termes indépendants, un pour chaque axe cartésien. Le rapport B_2/B_4 peut être relié à la distance métal–ligand et la charge effective du cation [67], mais ce terme est davantage considéré comme un paramètre empirique à déterminer à partir de données spectroscopiques [68]. Pour le Fe^{2+} dans les silicates (tel l'hyperstène, [66]), un rapport de 2 permet d'obtenir des résultats convenables pour un grand nombre de structures différentes. C_1, C_2, \dots, C_6 sont des constantes qui dépendent de l'orbitale considérée (tableau 2).

Les termes d'énergie axiaux Δ_x, Δ_y et Δ_z s'expriment en fonction de Δ_0 de la manière suivante :

$$\Delta_x = n_x \Delta_0 \sum_i (R_0/R_i)^5 \cos^2 \theta_i$$

Tableau 2: Coefficients intervenant dans le calcul des énergies des orbitales de la couche d.

Orbitale	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
z^2	-1/7	3/28	-1/7	3/28	2/7	2/7
x^2y^2	1/7	19/84	1/7	19/84	-2/7	1/21
xy	1/7	-4/21	1/7	-4/21	-2/7	1/21
xz	1/7	-4/21	-2/7	1/21	1/7	-4/21
yz	-2/7	1/21	1/7	-4/21	1/7	-4/21

où n_x est le nombre de ligand sur l'axe x (2 pour la coordination 6), R_0 est la distance métal-ligand-moyenne, R_i est la longueur de la $i^{\text{ème}}$ liaison métal-ligand, θ_i est l'angle entre la $i^{\text{ème}}$ liaison métal-ligand et l'axe cartésien (x dans ce cas). Grâce à cette méthode, les niveaux d'énergie d'ions en sites distordus de manière orthogonale peuvent maintenant être calculés, dans la condition où la dépendance de Δ_0 avec la distance métal-ligand moyenne est connue. La valeur de Δ_0 est influencée par le type de ligand, et cette valeur suit la série spectrochimique ($\text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{phen} < \text{CN}^-$). Pour un ligand donné, la force du champ cristallin varie inversement avec la distance métal-ligand R. Si les ligands sont assimilés à des charges ponctuelles, alors Δ_0 est proportionnel à R^{-5} . Si les ligands sont assimilés à des dipôles, Δ_0 est proportionnel à R^{-6} . D'après les changements de Δ_0 en fonction de R observés pour des métaux de transition dans un certain nombre d'oxydes, la dépendance en R^{-5} semble être valide sur toute la plage de R expérimentalement accessible. Les valeurs de R et Δ_0 sont déduites d'études spectroscopiques (absorption optique pour Δ_0 , DRX et EXAFS pour R) et représentent des valeurs moyennes sur une structure donnée. De par l'impossibilité de pouvoir déterminer expérimentalement chacune des distances individuelles et le Δ_0 correspondant, il devient ainsi nécessaire de considérer des valeurs standards pour Δ_0 , pour un R, un type de ligand particulier et un ion particulier. Cette contrainte implique de considérer que la structure est parfaitement périodique. Pour le fer dans les silicates, un grand nombre de calculs disponibles dans la littérature donne des résultats satisfaisants en utilisant un Δ_0 de 9750 cm^{-1} et un R_0 de $213,5 \text{ pm}$ [66].

Amonette [64] a modifié la méthode de Wood & Strens de manière à pouvoir l'étendre à des structures dont les données angulaires, les distances Fe-ligand et/ou les valeurs de Δ_0 sont inconnues pour le Fe^{2+} . En premier lieu, des valeurs de références (fixes) pour R_0 , Δ_0 et B_2/B_4 , ont été calibrées grâce à des données géométriques, spatiales et électrochimiques pour les ions Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})^+$ aqueux. Ces paramètres fixes ont ensuite été utilisés pour calculer les paramètres (Δ_0 , CFSE, etc.) pour des sites Fe(II) situés dans des structures bien caractérisées en substituant les informations géométriques pour chaque site (*i.e.* R_i) à la place de celui pour le Fe^{2+} aqueux (*i.e.* en gardant des angles identiques), résultant en des écarts plus ou moins importants entre valeurs calculées et observées. Ces écarts furent corrélés avec les degrés de distorsion λ des sites calculés ($\lambda = \text{CFSE} - 0.4\Delta_0$). L'erreur dans la prédiction fût réduite en ajustant la valeur de R_0 utilisée dans la calibration jusqu'à correspondance entre valeurs observées et calculées. Peu de détails sont donnés sur la manière dont ce facteur de correction est obtenu, une description complète de la méthode n'ayant à ce jour pas été publiée. En résumé, la régression d'un facteur d'ajustement sur R_i (R_i/R_0) en fonction de valeur de λ pour une série de minéraux donnés a permis d'obtenir une expression quadratique pouvant être directement utilisée pour corriger R_0 . Cette correction empirique améliora grandement la corrélation entre valeurs de Δ_0 calculées et observées sur une série de minéraux incluant : enstatite Fs_{14} , ferrosi-

lite Fs_{85} et Fes_{100} , forsterite, fayalite, ringwoodite, periclase, phlogopite et annite [64]. Les paramètres optimisés par Amonette sont les suivants : Δ_0 de 8978 cm^{-1} , R_0 de 214,53 et B_2/B_4 de 2,069. R_0 ne représentent plus nécessairement la moyenne effective des distances considérées, et les orientations relatives des liaisons (angles) sont négligées. Ce faisant, les niveaux d'énergies déterminées après correction donnent la valeur effective de Δ_0 (et de la CFSE et λ) pour la structure considérée.

En comparant les effets de simples déformations de l'environnement octaédrique d'un atome de Fe(II) , il est possible de démontrer, de manière quantitative, que des variations dans la distance métal-ligand moyenne R_0 (résultant de déformation particulière) ont une influence importante sur la valeur de l'énergie de stabilisation du champ cristallin (CFSE) [64]. Les calculs présentés sur la figure 12 ont été réalisés avec la méthode de Wood and Strens [66] modifiée par Amonette [64]. Cet exercice a surtout une vertu qualitative et permet de comparer l'influence d'hypothétiques distorsions sur le CFSE, selon que l'on considère une valeur fixe de Δ_0 (R_0 change) ou une valeur fixe de R_0 (Δ_0 change). Quand Δ_0 est gardé constant, l'énergie moyenne des orbitales-d reste constante et au barycentre de 5 niveaux d'énergie, et la distance Fe-ligand moyenne varie selon le type de distorsion. La perte de symétrie dans la coordination du Fe(II) résulte cependant en une diminution de l'énergie des t_{2g} et une augmentation de la CSFE par rapport à celle de l'octaèdre parfait (figure 12.A). En particulier, des CSFE plus forts sont obtenus avec la compression tétragonale. Le même résultat peut être observé avec une distorsion rhombique comprenant une compression dans une direction donnée. Quand la distance Fe-ligand moyenne est gardée constante, et que Δ_0 varie, les effets des distorsions sont relativement mineurs (figure 12.B). Ceci suggère que la distance Fe-ligand moyenne est plus importante que le type de distorsion pour déterminer le CFSE. Tandis que l'arrangement géométrique des ligands détermine l'ordre relatif des niveaux d'énergie des orbitales-d, la valeur absolue de Δ_0 (différence d'énergie entre les orbitales de plus hautes et plus basse énergie) est déterminée par la force du champ de ligand. La nature du ligand et la distance Fe-ligand peuvent donc être considérées comme les deux facteurs contribuant à Δ_0 et au CFSE. Pour les silicates en feuillet et les oxydes, les ligands sont O, OH, F ou H_2O , et leur contribution relative au champ de ligand suit généralement l'ordre $\text{F}^- < \text{OH}^- < \text{O}^{2-} < \text{H}_2\text{O}$. En allant plus loin, des distinctions peuvent être faites parmi les contributions de O^{2-} au champ de ligand, selon que le O fait partie d'un Si-O non pontant (interface des feuillets tétraédriques et octaédriques), ou que le O fait partie d'un groupe Si-O-Si, donc pontant (surface basale des feuillets tétraédriques), ou bien encore que le O fait en réalité partie d'un groupement hydroxyle (considéré comme un autre ligand dans ce cas). La substitution de Si^{4+} par du Al^{3+} devrait par exemple renforcer la force du champ de ligand pour le O. Pour un ligand donné, Δ_0 varie inversement avec la puissance 5 de la distance métal-ligand.

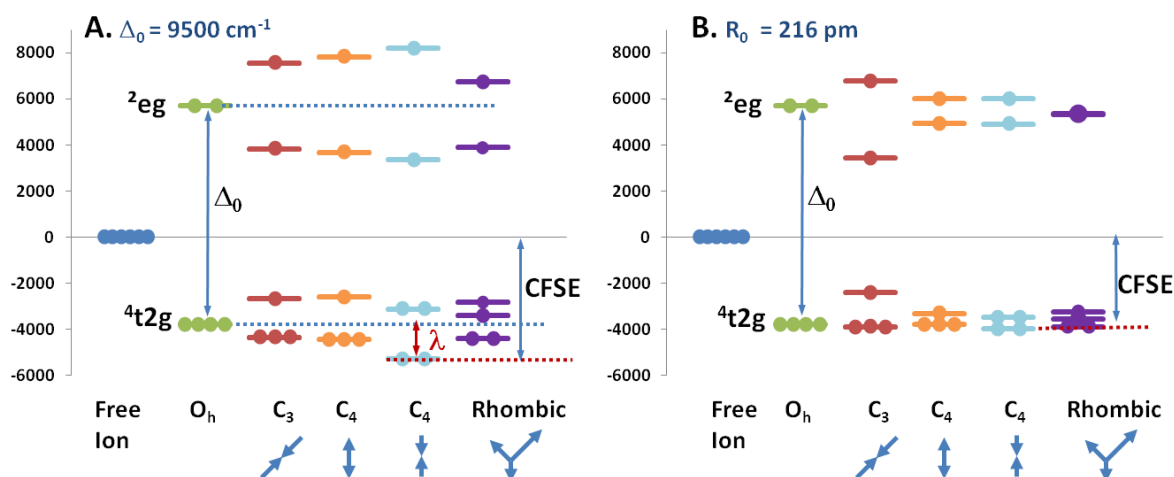


Figure 12 : Changements dans l'éclatement du champ cristallin calculés pour le Fe octaédrique dans le cas d'une compression trigonale ($\psi = 58^\circ$), d'une elongation tétragonale, d'une compression tétragonale et d'une distorsion rhombique. A. Δ_0 est maintenu constant (9500 cm^{-1}), et le rayon moyen varie en fonction des déformations. B. R_0 est maintenu constant (216 pm), et Δ_0 en fonction des déformations. La contribution des distorsions au CFSE est donnée par λ . L'illustration est adapté de [64], les calculs ont été réalisés avec la méthode de Wood & Strens [66] modifiée par Amonette [64].

Pour résumer, l'énergie des électrons de valences du Fe(II) haut-spin est très dépendante de l'environnement de coordination du Fe. Des distances Fe-O raccourcies, un champ de ligand plus fort, et les distorsions de la symétrie octaédrique contribuent à un CFSE plus large. Une prédiction raisonnablement précise de Δ_0 et du CFSE pour une série particulière de minéraux contenant du Fe peut être accomplie en utilisant le « simple » modèle électrostatique implicite à la théorie du champ cristallin développé par Amonette [64].

2.3.4. De l'énergie de stabilisation du champ cristallin au potentiel redox

Etant donné que les arrangements et le type de ligand coordonné au Fe(II) influencent les niveaux d'énergie de ses électrons de valence, il est logique de suspecter que les propriétés macroscopiques observables telles que le potentiel de réduction sont aussi influencées. Du point de vue électronique, les énergies qui séparent les orbitales sont des enthalpies, tandis que la dégénérescence d'une orbitale détermine son entropie électronique. Avec ces deux termes, on peut estimer l'énergie libre d'une transition électronique, et calculer un potentiel de réduction à partir de cette énergie. Mathématiquement, l'approche est la suivante:

$$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^0 = -\Delta G^0 / nF \quad (2.3-1)$$

où $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^0$ est le potentiel de réduction standard, ΔG^0 est l'énergie libre de Gibbs de la réaction à l'état standard, n est le nombre d'électrons (1 dans ce cas précis) et F est la constante de Faraday $-96\,485,34 \text{ C.mol}^{-1}$). L'énergie libre standard est décrite par la somme de trois termes:

$$\Delta G^0 = \Delta G_{\text{FI}}^0 + \Delta G_{\text{FI} \rightarrow \text{Oct}}^0 + \Delta G_{\text{Oct} \rightarrow \text{Dist}}^0 \quad (2.3-2)$$

où ΔG_{Fi}^0 compte pour la réaction de transfert d'électron de l'ion libre symétrique vers l'espace environnant, $\Delta G_{\text{Fi} \rightarrow \text{Oct}}^0$ la réaction de conversion de l'ion libre en un ion coordonné par six ligands en symétrie octaédrique, et $\Delta G_{\text{Oct} \rightarrow \text{Dist}}^0$ la réaction dans laquelle la symétrie Oh est convertie en un octaèdre distordu. Le premier terme (ΔG_{Fi}^0) ne peut pas être mesuré directement. Les deux autres termes, qui rendent compte des changements de niveau d'énergie des orbitales induits par les changements de symétries (de sphérique à octaédrique régulière puis de octaédrique régulière à octaédrique distordue), peuvent être déterminées grâce à la connaissance de leur niveau d'énergie et de leur dégénérescence. Cela commence par poser la relation suivante :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.3-3)$$

où ΔH^0 et ΔS^0 sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de la réaction à l'état standard, et T est la température absolue (en K). Les changements des niveaux d'énergie électronique résultant de la coordination de l'ion correspondent à ΔH^0 peuvent être déterminés par spectroscopie, ou estimés théoriquement (dans ce cas précis en utilisant la CFT). Ainsi, pour le Fe(II) haut spin :

$$\text{CFSE} = \Delta H_{\text{Fi} \rightarrow \text{Oct}}^0 + \Delta H_{\text{Oct} \rightarrow \text{Dist}}^0 \quad (2.3-4)$$

où la CFSE est la différence en énergie entre l'orbitale t_{2g} de plus basse énergie de l'ion coordonné et le barycentre des énergies (*i.e.* l'énergie des 5 orbitales d dégénérées de l'ion libre). Spectroscopiquement, le CFSE peut être décrit par :

$$\text{CFSE} = 0,4\Delta_0 + \lambda \quad (2.3-5)$$

où λ est la différence d'énergie entre l'orbitale t_{2g} de plus basse énergie et la barycentre des énergies des orbitales t_{2g} . Des valeurs de $\lambda > 0$ sont dues à la distorsion de la symétrie Oh parfaite. La dégénérescence des orbitales électroniques correspond à l'entropie électronique et peut être déterminée par :

$$S_{\text{electronic}} = -mR \cdot [1/m (\ln (1/m))] \quad (2.3-6)$$

où R est la constante des gaz parfait et m est la dégénérescence [65, 69]. Pour l'ion libre, $m=5$ et $S_{\text{electronic}} = 13,381 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. En coordination octaédrique, $m = 3$ pour les orbitales t_{2g} et $S_{\text{electronic}} = 9,134 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pour l'ion distordu, $m = 1$ et $S_{\text{electronic}} = 0$, et :

$$\Delta S_{\text{Fi} \rightarrow \text{Dist}}^0 = 13,381 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2.3-7)$$

En couplant les équations (2.3-1) et (2.3-7), on obtient :

$$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^0 = E_{\text{Fi}}^0 - \text{CFSE}/F + 13,382 \cdot T/F \quad (2.3-8)$$

En utilisant la valeur bien établie de 0,769 V pour $E_{\text{H}}^0(\text{Fe(III)/Fe(II)})$ et une valeur estimée à 3861 cm^{-1} ($46,19 \text{ kJ mol}^{-1}$) pour le CFSE de l'ion hexa-aquo Fe(II) à 22°C (dédit de spectre d'absorption NIR du FeCl_2 et de calcul *ab initio* des distances Fe-O), Amonnette obtient ainsi une approximation de 1,207 V pour E_{Fi}^0 ($= -\Delta G_{\text{Fi}}^0/nF$). Puisque ce paramètre se réfère à la réaction de l'ion libre, E_{Fi}^0 est constant à température ambiante et peut être utilisé pour estimer les effets de l'environnement

de coordination sur $E^0_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$. Dans l'hypothèse d'un octaèdre distordu à 22°C, l'équation (2.3-8) se simplifie donc en:

$$E^0_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 1,248 - \text{CFSE}/F \quad (2.3-9)$$

L'équation (2.3-9) relie ainsi directement les niveaux d'énergie électronique du Fe (II), mesurés par spectroscopie ou calculés théoriquement, au potentiel thermodynamique de réduction du couple Fe(II)/Fe(III). L'application de cette approche a pour hypothèse implicite que les énergies électroniques et les entropies sont les seules énergies impliquées dans la réaction.

2.3.5. Avantages et limites de la méthode

Si l'application de cette méthode s'avère très satisfaisante pour estimer les potentiels standard d'une série d'espèces Fe (ions aqueux, oxydes, orthopyroxène, olivine, certains oxydes) à partir de la seule connaissance des distances Fe-ligand d'une configuration donnée, les résultats obtenus sur les phyllosilicates sont beaucoup plus incertains. Le premier inconvénient est que peu de données expérimentales (E^0 et Δ_0) sont disponibles pour les phyllosilicates, ce qui limite la vérification des résultats obtenus. Un second problème provient de l'application de la théorie elle-même. Étant donné que les calculs utilisent seulement les distances Fe-ligand comme paramètres variables, et que les seules valeurs disponibles sont des valeurs moyennes, le calcul ne considère qu'un seul type de distorsion, c'est à dire l'existence d'un type unique de site dans la structure (mêmes distances, mêmes angles – angles qui sont d'ailleurs négligés). Si l'estimation du Δ_0 est satisfaisante pour Fe(II) dans l'annite et la phlogopite, l'estimation est beaucoup moins précise pour la muscovite (50% d'erreur). L'estimation est encore plus incertaine concernant les smectites (montmorillonite, saponite, nontronite), puisque les données spectroscopiques concernant le Fe(II) dans ce type de structure sont extrêmement limitées. En condition atmosphérique ambiante, ces matériaux se présentent sous forme totalement oxydée. Leur forme réduite est très peu stable dans ces conditions et se ré-oxyde rapidement, rendant les études spectroscopiques sur ce type matériau d'autant plus complexes. De plus, la réduction du Fe(III) dans de telle structure entraîne des changements structuraux qui rendent d'autant plus complexe l'interprétation des spectres. Une valeur de 0,7 V est ainsi donnée par Amonette [64] pour le potentiel standard du couple Fe(II)/Fe(III) dans la nontronite. La seule donnée expérimentale sur laquelle se base le calcul est la distance Fe-ligand moyenne provenant d'une étude P-EXAFS sur la nontronite GAN quasiment totalement réduite, distance mesurée à 210 pm [34]. Les 6 distances Fe-ligand individuelles nécessaires pour le calcul ont été estimées de manière approximative à partir de cette valeur, en assumant une distorsion du site très mineure : variation de +/- 1 pm, distorsion rhombique avec 1 longueur par axe, respectivement de 209, 210 et 211 pm, suggérant de plus un site centro-symétrique (*trans*). Étant données les données très limitées et le niveau élevé d'approximation, cette valeur unique de 0,7 V pour le E^0 est à considérer avec une grande circonspection.

Malgré les grandes incertitudes sur l'estimation du potentiel redox standard dans le cas des silicates, les principes et l'approche théorique développée par Amonette demeurent très efficaces dans l'appréciation qualitative de l'influence de la géométrie sur le potentiel redox, si tant est qu'un type particulier de site Fe(II) est considéré. Dans le cas particulier des smectites dioctaédriques ferrugineuses (parmi nontronites et beidellites), la structure contient très certainement une grande variété de sites Fe(II) diversement distordus, et donc exposant des potentiels redox différents. L'application

correcte des calculs est trop complexe puisqu'aucune méthode spectroscopique ne permet actuellement de sonder chaque site Fe(II) présent dans un échantillon. Leur vérification l'est d'autant plus étant donné le faible volume de données expérimentales à disposition. Étant donné le nombre très élevé de conformations envisageables, un calcul manuel de chaque possibilité s'avérerait aussi fastidieux qu'incertain. En l'absence d'un net progrès dans le domaine de la spectroscopie et de son interprétation, le meilleur moyen de contraindre les paramètres de calcul (distances individuelles et angles) pourrait provenir du domaine de la dynamique moléculaire. Néanmoins, de réels progrès sont aussi nécessaires dans ce domaine en ce qui concerne la rapidité des calculs *ab initio*. Ce genre d'étude se limite en général à des petits systèmes et ne peut tester qu'un faible nombre de conformations [70]. Il peut donc s'écouler un temps considérable avant d'obtenir une comparaison exhaustive de toutes les conformations qui sont envisageables dans ce type de structure. Dans tous les cas, les réactions considérées par cette théorie et les potentiels standards ne rendent compte que du transfert d'électron et ne reflètent pas le potentiel de réaction global. La valeur de E^0 demeure donc à ce stade de connaissance un paramètre de valeur inconnue, et à ajuster en fonction des autres paramètres qui peuvent contrôler les mécanismes redox global impliquant le fer structural des smectites.

En plus du transfert d'électron, la compréhension des autres mécanismes potentiellement impliqués dans la réaction globale est tout aussi nécessaire. Dans ce cas, d'autres approches théoriques et expérimentales doivent être envisagées. L'approche « Nernstienne » (c'est-à-dire en considérant que le couple du fer structural est un couple obéissant à l'équation de Nernst) mérite d'être étudiée. En cette matière, certaines études adressent directement les autres paramètres susceptibles d'intervenir dans l'équation de Nernst, en couplant modèle et approches expérimentales plus géochimiques.

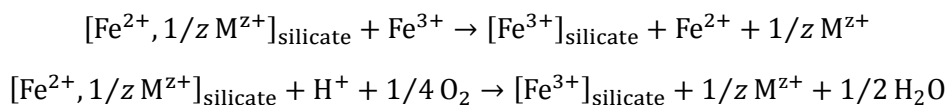
2.4. Une approche thermodynamique empirique du redox dans les réseaux silicatés

2.4.1. Présentation générale de l'approche

L'article de White & Yee [9] présente une étude sur le mécanisme et la cinétique des réactions d'oxydoréduction du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en solution, en présence de minéraux silicatés contenant du Fe(II) : augite, biotite et hornblende. Les expériences furent réalisées en présence et en absence d' O_2 , sur une gamme de pH de 1 à 9 et à 25°C. Le champ de cette étude sort en quelque sorte du cadre de la thèse, puisque s'intéressant à un système différent (type mica, smectite trioctaédrique, non gonflant), présentant une morphologie différentes et du fer largement divalent dans l'état le plus stable (on rappelle, qu'en conditions atmosphériques le fer est plutôt trivalent dans les matériaux auxquels nous nous intéressons : les smectites dioctaédriques). Toutefois, l'article de White & Yee fait partie des standards de la littérature dans le domaine et leur approche doit être discutée pour décider si elle peut s'appliquer à nos matériaux et nos objectifs.

White & Yee observèrent que l'oxydation de la surface du minéral coïncide (i) avec une libération de Fe^{2+} de la surface des minéraux dans la solution et (ii) avec une réduction du Fe^{3+} en solution. La réaction avec le fer structural consomme l'oxygène avec une vitesse qui augmente quand le pH

diminue. La réduction du Fe^{3+} de la solution et la consommation d'oxygène seraient contrôlés par un transfert couplé électron-cation selon le mécanisme suivant :



où M est un cation de charge +z. Selon les auteurs, la réaction spontanée de réduction du Fe^{3+} aqueux et la présence de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pendant leurs expériences permet d'encadrer le potentiel de demi-pile de la réaction d'oxydation de surface entre +0,33 et 0,52 V. Cette réaction empêcherait les réactions concurrentes d'hydrolyse impliquant la libération de cation de surface. Les profondeurs d'oxydation calculées dans le minéral varieraient entre 12 et 80 Å et seraient apparemment contrôlées par la vitesse de diffusion des cations dans le solide.

Les paragraphes suivants résument leurs expériences et l'approche thermodynamique développée afin de mieux en montrer les limites pour nos objectifs.

2.4.2. Approche expérimentale

2.4.2.1. Matériaux étudiés par White & Yee

Les compositions minérales normalisées par rapport à l'oxygène et les surfaces spécifiques des matériaux utilisés par White & Yee sont données dans le tableau 3.

Tableau 3 : Composition chimique* et surface spécifique (BET) des silicates ferrugineux étudiés par [9].

Minéral	Composition	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Augite	$(\text{Na}_{0.054} \text{Mg}_{0.106} \text{Fe}^{2+}_{0.279} \text{Al}_{0.142}) [\text{Si}_{2.20} \text{O}_6]$	0.12
Hornblende	$(\text{Na}_{0.269} \text{K}_{0.0411} \text{Ca}_{2.28} \text{Mg}_{0.106} \text{Fe}^{3+} \text{Al}) [\text{Al}_{3.765} \text{Si}_{4.905} \text{O}_{22}] (\text{OH})_2$	0.55
Biotite	$\text{K}_{2.75} (\text{Mg}_{2.87} \text{Fe}^{2+}_{1.05}) (\text{Fe}^{3+}_{0.139} \text{Al}_{2.056}) [\text{Al}_{2.056} \text{Si}_{5.543} \text{O}_{20}] (\text{OH})_2$	0.69

* les fluorures n'ont pas été déterminés

Deux types d'expériences ont été conduits. Les expériences sur le long terme (jusqu'à 9 mois), ont été conduites en système fermé avec des pressions partielles données de N_2 , O_2 et CO_2 pour contrôler le taux d'oxygène dissout. Les flacons étaient ensuite ouverts et $[\text{O}_2]$, pH, Eh, $[\text{Fe}^{2+}]$ et le fer total étaient immédiatement mesurés. Les expériences à court terme (24 h) ont aussi été conduites pour étudier en détail les interactions Fe^{2+} - Fe^{3+} . Elles consistaient à faire réagir des solutions de FeCl_3 et FeCl_2 avec les minéraux, en système ouvert, et en faisant buller diverses proportions de N_2 , O_2 et CO_2 , à pH constant et contrôlé. Des échantillons étaient continuellement prélevés, acidifiés et automatiquement collectés tout au long des expériences. La température variait entre 23 et 26°C.

La chimie de surface des minéraux avant et après réaction fût caractérisée par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), par spectroscopie des électrons Auger (AES) et par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS).

2.4.2.2. *Chimie du fer de surface*

D'après les rapports Fe/Si obtenus par XPS, en fonction du pH, sur chacun des minéraux, les auteurs observent :

i) des précipitations minimales d'hydroxyde ou d'oxyhydroxyde ferrique ou une adsorption du fer aqueux sur les échantillons altérés, comparés aux échantillons non traités ;

ii) à bas pH, le niveau de variation de la perte en fer est fonction du type de minéral. Pratiquement la moitié du fer de surface est perdue pour l'hornblende, alors que la quantité de fer semble être inchangée dans la biotite au même pH.

En plus de déterminer les concentrations surfaciques en fer total, les analyses XPS peuvent servir à caractériser l'état d'oxydation en se basant sur les énergies de liaison des orbitales $2P_{1/2}$ et $2P_{3/2}$ du fer. D'après les spectres qu'ils ont obtenus, les auteurs concluent que le fer de surface se trouve essentiellement sous forme de Fe^{3+} .

La comparaison des profils élémentaires (perpendiculaire aux plans 001 et 100) obtenus par AES sur la biotite traitée et non traitée montrent des variations considérables des teneurs pour 4 éléments (Al, Fe, K, Mg) selon la profondeur, avec un minimum en fer autour de 20-40 Å sous la surface. Toutefois, les similarités fortes entre les profils des biotites traitées et non traitées semblent indiquer que de telles variations sont des caractéristiques intrinsèques de la structure de la biotite, et non le résultat d'une interaction avec la solution. Des inter-stratification et inter-croissances de chlorite et de talc dans des biotites, sur une échelle d'une centaine d'ångströms ont été observées par microscopie à transmission d'électrons (TEM) [71] et les fluctuations en fer sont peut-être liées à de tels phénomènes.

2.4.2.3. *Dissolution et précipitation*

Les expériences de White & Yee ont montré que la libération des principales espèces composant les minéraux, i.e. Si, Na, K, Ca, et Mg, est relativement linéaire, comme d'autres études l'avaient auparavant suggéré [72]. Par contre, les changements des concentrations en Fe^{2+} et en Fe^{3+} montrent une tendance plus complexe. La concentration en Fe^{2+} augmente rapidement au départ de l'expérience (durant quelques jours), et reste ensuite constante ou décroît à pH supérieur à 3.5. La vitesse de décroissance, à pH proche de la neutralité, est grandement augmentée en présence d'oxygène, à cause de la précipitation d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes ferriques. Ces précipitations peuvent également expliquer la perte relativement rapide observée pour le Fe^{3+} .

Le rapport des activités du fer sur l'hydrogène montre des changements progressifs, pour les trois minéraux sur un domaine de pH allant de 4.7 à 6.2. Les solutions initialement sous-saturées par rapport à l'hydroxyde ferrique amorphe deviennent peu à peu sursaturées d'une part à cause de l'augmentation de la concentration en fer et d'autre part à cause de l'augmentation du pH, phénomènes résultant de l'hydrolyse des silicates. Le début de précipitation de $Fe(OH)_3$ amorphe est signalée par la chute du rapport des activités dans les expériences réalisées en présence d'oxygène. Bien que les solutions restent sursaturées par rapport aux phases oxyhydroxydes (goéthite et lépidocrocite), l'augmentation progressive de la saturation par rapport au $Fe(OH)_3$, en présence d'oxygène, suggère une cristallisation graduelle de la phase $Fe(OH)_3$ amorphe ou cryptocristalline.

2.4.2.4. Réduction du fer en solution

La dissolution d'une surface siliceuse oxydée (comme semble l'indiquer les études XPS) devrait contribuer à l'augmentation de Fe^{3+} dans la solution, plutôt qu'à l'augmentation de Fe^{2+} , comme ce qui est expérimentalement observé [9]. C'est en particulier le cas dans les solutions à bas pH et en présence d'oxygène qui sont sous-saturées par rapport à $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Le devenir du Fe^{3+} en solution en présence de silicate ferrugineux a été étudié en faisant réagir les minéraux pendant une courte durée (24 h) à pH 3, dans une solution à $3,5 \times 10^{-5}$ M de FeCl_3 . Les ions Fe^{3+} , en absence de minéraux sont indéfiniment stables, indiquant ainsi que ni la réduction en Fe^{2+} ni la précipitation en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ne se produisent. Des expériences réalisées en ajoutant une muscovite pauvre en fer à la solution conduit à une faible diminution de la concentration du Fe^{3+} en solution par rapport à la quantité initiale de FeCl_3 , et à une légère production de Fe^{2+} . L'addition d'une quantité équivalente de biotite à la solution de FeCl_3 conduit à une chute beaucoup plus importante de la concentration en Fe^{3+} et une plus forte augmentation de celle en Fe^{2+} . Pour des petites quantités de biotite, on observe une correspondance directe entre la disparition du Fe^{3+} et l'apparition de Fe^{2+} , la quantité totale de fer en solution demeurant proche de la concentration initiale en FeCl_3 . Pour des quantités plus importantes de biotite, la concentration en fer totale dépasse la concentration initiale en Fe^{3+} , ce qui serait *a priori* dû à l'apport additionnel de Fe^{2+} provenant de la dissolution de la biotite. D'après ces observations, il paraît évident que les surfaces des silicates ont un impact significatif sur la spéciation du fer en solution, et que cet impact est corrélé, au moins en partie, avec la quantité de fer dans la phase solide.

Les vitesses de réduction du Fe^{3+} en solution ont également été comparées pour une augite non traitée et une augite préalablement traitée à pH 3 pendant un jour ou une semaine afin de déterminer si la réduction du fer était un artéfact lié à des défauts de surface et/ou des dislocations dues au concassage et au broyage des échantillons. Les résultats montrent que les vitesses de diminution de la concentration du Fe^{3+} sont comparables pour l'augite traitée et l'augite non traitée. Par contre, l'augmentation de la concentration en Fe^{2+} en présence d'augite traitée représente seulement la moitié de celle observée en présence d'augite non traitée. De plus, la quantité de Fe^{2+} en présence d'augite non traitée dépasse la concentration initiale en Fe^{3+} introduit dans la solution, indiquant qu'une quantité significative de Fe^{2+} a été libérée par la surface. Au contraire, en présence d'augite traitée, la concentration finale en Fe^{2+} , inférieure par rapport à la quantité initiale de Fe^{3+} , suggère une perte de Fe^{2+} par adsorption sur la surface du minéral.

Trois mécanismes potentiels peuvent expliquer les baisses des concentrations en Fe^{3+} et les augmentations des concentrations en Fe^{2+} observées en présence de silicate ferrugineux :

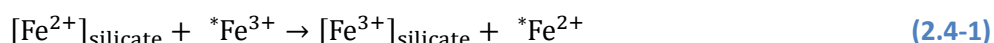
- 1) le Fe^{3+} serait réduit en solution par une espèce oxydable qui serait elle-même libérée lors de la dissolution du silicate ;
- 2) le Fe^{3+} suivrait un échange stœchiométrique avec le Fe^{2+} de la surface du silicate ;
- 3) le Fe^{3+} serait réduit en solution par échange d'électron durant l'oxydation *in situ* du fer de surface.

Le premier mécanisme implique la présence en solution d'espèces oxydables à des concentrations comparables à celle en Fe^{3+} . Bien que des petites quantités des formes réduites de Mn et S puissent être présentes dans les silicates, selon les analyses chimiques et les études à la microsonde électronique, les espèces oxydées correspondantes en solution ne sont pas détectées, même à bas

pH. Les balances de charge calculées pour chaque expérience indiquent également que toutes les espèces majeures dissoutes dans la solution sont convenablement comptabilisées dans l'analyse chimique.

L'échange Fe^{2+} - Fe^{3+} possible entre la solution et la surface du minéral a été étudié en marquant la solution de FeCl_3 avec du $^{59}\text{Fe}^{3+}$. Durant la réaction avec la surface du silicate, des petites quantités de solution ont été prélevées, filtrées et le ^{59}Fe a été mesuré par scintillation liquide. Les résultats montrent que, même si les deux expériences en présence d'augite indiquent une petite baisse initiale de l'activité du ^{59}Fe dans le solide par rapport à l'activité de la solution sans augite, les activités durant le temps restant sont quasiment constantes. Le $^{59}\text{Fe}^{3+}$ reste en solution et est réduit en $^{59}\text{Fe}^{2+}$, et n'est quasiment pas échangé avec le Fe^{2+} de la surface de ces silicates.

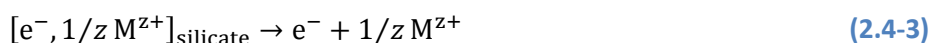
L'élimination des deux premiers mécanismes suggère donc que les changements observés de spéciation du fer en solution résultent d'un mécanisme d'oxydation-réduction couplé entre la surface et la solution. Une telle réaction redox peut s'écrire de la manière suivante :



L'astérisque devant les espèces aqueuses indique que les ions aqueux demeurent en solution, de la même manière que les ions de surface demeurent dans le silicate. Cette nomenclature distingue la réaction figurée par l'équation (2.4-1) de la réaction d'échange Fe^{2+} - Fe^{3+} . L'équation (2.4-1) est juste du point de vue de la balance de charge. Toutefois, la réaction se produit entre deux phases différentes et requiert un couplage additionnel avec au minimum une autre réaction pour maintenir les balances de charge internes au minéral et à la solution. Le transfert d'électron du solide vers la solution peut être couplé avec le transfert simultané d'un cation, ce qui peut s'écrire sous la forme :

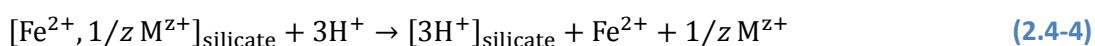


où M est un cation de charge +z. Le transfert de masse total est donc :



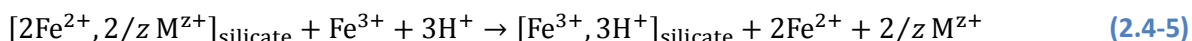
ce qui maintient les balances de charge interne. L'équation (2.4-3) est cohérente avec les résultats expérimentaux. Le Fe^{2+} prépondérant sur la surface du silicate (tableau 3) est oxydé en Fe^{3+} comme le montre les données XPS. Simultanément, le Fe^{3+} , soit contenu initialement dans la solution soit provenant de la surface du minéral lors de sa dissolution, est réduit en Fe^{2+} . Le phénomène se produit en conjonction avec la libération mesurable de cations de la surface minérale vers la solution.

En plus de la réaction d'oxydation de surface (2.4-2), l'hydrolyse du silicate est aussi supposé se produire au cours de l'interaction silicate/eau [73]. Dans les silicates ferrugineux, l'hydrolyse peut être écrite sous la forme :



durant laquelle les ions ferreux et les autres cations sont libérés dans la solution par protonation de la surface. La possibilité qu'une telle réaction se produise dans les expériences sur les silicates ferrugineux est démontrée par la perte continue d'ion H^+ aqueux. Les données XPS indiquent que le fer de surface est perdu par hydrolyse seulement à très bas pH (figure 1 de l'article). Au cours de

l'oxydation et de l'hydrolyse de la surface simultanées, les équations (2.4-2) et (2.4-4) peuvent être combinées pour donner :



L'équation (2.4-5) suppose des cinétiques de réaction identiques pour les réactions d'oxydation (2.4-2) et d'hydrolyse de la surface (2.4-4). La moitié du Fe^{2+} de surface serait oxydé *in situ* en Fe^{3+} et l'autre moitié serait transférée dans la solution. Même dans le scénario plus probable de constantes de réaction inégales, la conservation de la balance de charge nécessite que la perte de Fe^{3+} et de H^+ en solution soit contrebalancée par l'augmentation de Fe^{2+} et d'autre cations en solution.

La distribution des espèces chimiques en solution durant la réaction avec les silicates peut servir à vérifier la validité des équations (2.4-2), (2.4-4) et (2.4-5). Des expériences de courte durée, en système ouvert, ont été conduites sur de la biotite et de l'augite préalablement traitées pendant une semaine à pH 3 et réintroduites dans des nouvelles solutions. Pour chaque minéral, deux tests simultanés furent réalisés à pH 3, un dans de l'eau dé-ionisée où seule la réaction d'hydrolyse (2.4-4) serait susceptible d'être observée et l'autre test fût réalisé dans une solution à 10^{-4}M de FeCl_3 , dans laquelle les deux réactions d'oxydation (2.4-5) et d'hydrolyse sont supposées se produire. Les concentrations en Fe^{2+} , Fe^{3+} et autres cations furent suivies en au cours de l'avancement de la réaction. L'évolution de la libération de cations provenant de la biotite dans les solutions contenant initialement seulement de l'eau de-ionisée ou du FeCl_3 montre une augmentation, rapide au départ mais ralentissant progressivement pour attendre une asymptote au bout d'une quarantaine de jours. La décroissance des vitesses de libération des cations au cours du temps rend compte de l'hydrolyse de surface au cours de laquelle les cations sont initialement échangés avec les protons de la solution (équation (2.4-4)). Les principaux cations libérés au cours de l'hydrolyse sont K^+ et Mg^{2+} , et Fe^{2+} en quantités plus faibles. Au contraire, des pertes en H^+ dans la solution sont observées (le pH augmente).

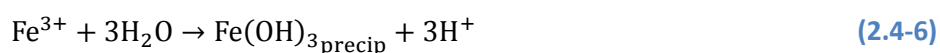
La comparaison entre les expériences réalisées avec et sans FeCl_3 dans la solution montre que la libération de potassium est accélérée et est également plus importante dans la solution contenant initialement du FeCl_3 , et que l'évolution de sa concentration suit de près celle de la concentration en Fe^{2+} provenant de la réduction de la solution de FeCl_3 . Cette augmentation couplée en K^+ et en Fe^{2+} est cohérente avec le transfert de masse prédit pour l'oxydation de surface (équations (2.4-2) et (2.4-3)) au cours de laquelle cations et électrons sont transférés en proportions égales dans la solution. Puisque les électrons libres n'existent pas en solution, leur libération est directement corrélée avec la réduction du Fe^{3+} . Le couplage des libérations de K^+ et de Fe^{2+} dans les expériences avec FeCl_3 implique que le K^+ n'est plus libéré par hydrolyse de la surface comme c'est le cas dans les expériences sans FeCl_3 . Cette observation est corroborée par le fait que l'adsorption d'ion H^+ est quasiment nulle tant qu'une concentration mesurable d'ion Fe^{3+} réductible demeure en solution. Ce n'est seulement que lorsque tout le Fe^{3+} est réduit en Fe^{2+} que la réaction d'hydrolyse commence et que la consommation de proton devient parallèle à celle qui se produit dans la solution d'eau de-ionisée seule. La différence entre libération de cations observée lors des deux types d'expériences (avec et sans FeCl_3) devient constante au bout d'un temps suffisant (>30 jours), et des profils parallèles sont observés. Cette différence serait égale à la perte en cation dans la biotite attribuable au transfert couplé électron-cation durant l'oxydation de surface (équations (2.4-2) et (2.4-3)).

Des expériences similaires ont été conduites sur de l'augite préalablement traitée. Les résultats indiquent que principaux cations libérés par l'hydrolyse de surface sont Ca^{2+} et Mg^{2+} . Durant l'oxydation de surface en présence de FeCl_3 , la libération de Ca^{2+} est accélérée et elle est parallèle à l'évolution de la concentration en Fe^{2+} provenant de la réduction du Fe^{3+} de la solution. Le transfert couplé électron-calcium (2.4-2) nécessite une stœchiométrie de 1 pour 2 entre le calcium et le fer réduit. La stœchiométrie approximativement de 1 pour 1 entre Ca^{2+} et Fe^{2+} montré sur la figure 8b de l'article semble indiquer que la moitié du Fe^{2+} de la solution a été perdu, probablement par adsorption sur la surface de l'augite traitée. Une perte comparable de Fe^{2+} par rapport à la concentration initiale en fer, en présence d'augite traitée, est également montrée sur la figure 6. Comme dans le cas de la biotite, l'adsorption d'ion H^+ durant la réaction d'oxydation de la surface est quasiment nulle. C'est seulement quand tout le Fe^{3+} a été réduit que l'adsorption de proton commence et devient parallèle à celle qui se produit en l'absence de fer dans la solution, indiquant des cinétiques d'hydrolyse de l'augite équivalente dans les deux solutions.

Pour la biotite et l'augite, l'oxydation de surface et l'hydrolyse semblent être des mécanismes découplés contrairement à la réaction combinée décrite par l'équation (2.4-5). C'est d'abord l'oxydation de surface (2.4-2) qui se produit, puis ensuite suit l'hydrolyse (2.4-4).

2.4.2.5. Effets de la précipitation d'hydroxyde ferrique

Les résultats présentés précédemment ont été obtenus à pH 3 pour éliminer l'effet concurrent de la précipitation d'hydroxyde. D'après le modèle de spéciation calculé par les auteurs avec le code WATEQF, l'hydroxyde ferrique amorphe contribue au contrôle de la solubilité des ions ferriques et ferreux au-dessus de pH 3,5 dans les solutions oxygénées. Les réactions de précipitation du Fe^{3+} et du Fe^{2+} peuvent être respectivement écrites de la manière suivante :



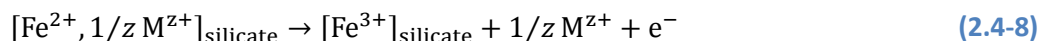
La précipitation du Fe^{3+} de la solution en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (2.4-6) est une réaction parallèle à la réaction d'oxydation de surface (2.4-2) puisque ces deux réactions participent à l'élimination du Fe^{3+} de la solution. Par contre, la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ à partir de Fe^{2+} (2.4-7) est une réaction opposée à l'oxydation de surface puisque la première réaction oxyde le Fe^{2+} en Fe^{3+} et la deuxième réduit le Fe^{3+} en Fe^{2+} .

Deux séries d'expériences ont été mises en place pour étudier les effets de la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dans des solutions de 1.10^{-4} de FeCl_3 et de FeCl_2 en contact avec de la hornblende. Les domaines de pH étaient contrôlés pour suivre les effets individuels des réactions (2.4-6) et (2.4-7). Fe^{2+} est métastable dans le domaine de pH allant de 3.5 à 4.5. La cinétique de la réaction (2.4-7) est très lente et le taux de production de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est directement contrôlé par la précipitation du Fe^{3+} (2.4-6). La perte en Fe^{3+} est grandement accélérée en présence de hornblende à pH 3,5, confirmant l'effet de l'élimination conjointe du Fe^{3+} de la solution par réduction en Fe^{2+} par oxydation de la surface (2.4-2) et par précipitation en hydroxyde (2.4-6). L'augmentation en Fe^{2+} due à la réduction du Fe^{3+} par oxydation de surface indique que les taux de production de Fe^{2+} à pH 3.5, 4 et 4.5 convergent vers la même valeur sur un temps court, suggérant que l'oxydation de surface se produit avant la

précipitation. La concentration en Fe^{2+} relativement constante à des temps plus importants à pH 4,5 indique que le Fe^{3+} est irréversiblement éliminé de la solution après précipitation.

2.4.3. Calcul du potentiel d'oxydation de surface

La réaction d'oxydation de surface et de réduction de la solution (2.4-2) peut être décomposée en deux réactions de demi-pile :



En posant les activités des espèces dans le solide égale à 1, et les activité des espèces en solution comme égale à leur concentration, les potentiels de demi-pile de chacune de ces réactions, dans les conditions expérimentales dans lesquelles se produisent à la fois l'oxydation de surface (2.4-2) et la précipitation d'hydroxyde (2.4-6), peuvent s'écrire :

$$E_8 = E_8^0 + 0,059 \log [\text{M}^{z+}]^{\frac{1}{z}} \quad (2.4-10)$$

$$E_9 = E_9^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (2.4-11)$$

Les conditions expérimentales dans lesquelles les auteurs appliquent ces équations sont les suivantes : pH 4,5, 0,2 atm d' O_2 , des quantités équivalentes en espèces ferreuse et ferrique ($[\text{Fe}^{2+}] \approx [\text{Fe}^{3+}] \approx 1,5 \times 10^{-5} \text{ M}$), et Ca^{2+} comme cation majeur en solution à 10^{-4} M . On a ainsi :

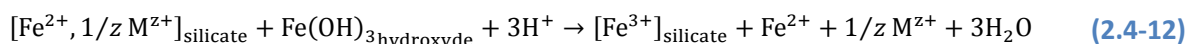
$$E_8 = E_8^0 + \frac{0,059}{2} \log(10^{-4}) \Rightarrow E_8 = E_8^0 - 0,12$$

$$E_9 = E_9^0 + 0,059 \log(1) \Rightarrow E_9 = E_9^0 = 0,77 \text{ V}$$

L'augmentation de la concentration en Fe^{2+} dans la solution qui précède la précipitation d'hydroxyde indique que le couplage des réactions de demi-piles (2.4-8) et (2.4-9) (*i.e.* réaction (2.4-2)) se produit spontanément. Ainsi, le potentiel de demi-pile de la réaction d'oxydation de surface E_8 (2.4-10) doit être inférieur à celui de la réaction de réduction du fer en solution E_9 (2.4-11). On a donc :

$$E_8 \leq E_9 \Rightarrow E_8^0 - 0,12 \leq 0,77 \Rightarrow E_8^0 \leq 0,89 \text{ V}$$

Le potentiel standard de la réaction d'oxydation de surface doit donc être inférieur à 0,89 V. Les concentrations en Fe^{2+} constantes après l'initiation de la précipitation d'oxyde ferrique à pH 4,5 indiquent que la réaction inverse :



qui implique la dissolution de l'hydroxyde ferrique, ne se produit pas durant la réaction d'oxydation de surface (2.4-2). L'équation (2.4-12) peut être décomposée sous la forme de deux réactions de demi-piles, *i.e.* l'équation (2.4-8) et l'équation (2.4-13):



Le potentiel standard indiqué pour l'équation (2.4-10) est celui donnée par [74] pour le $\text{Fe}(\text{OH})_3$ cristallin. Cependant, ce potentiel standard doit varier selon la structure et la taille de grain des oxydes du fer. Dans les conditions expérimentales d'altération de l'augite traitée en présence ou en absence de FeCl_3 (pH 4,5, $\text{Fe}^{2+} = 0,015 \text{ mM}$), le potentiel de l'équation de demi-pile (2.4-13) devient :

$$E_{13} = 1,06 + 0,059 \log \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1,06 + 0,059 \log \frac{(10^{-4.5})^3}{(1.5 \cdot 10^{-5})} \Rightarrow E_{13} = 0,55 \text{ V} \quad (2.4-14)$$

La réduction du Fe^{2+} (2.4-12) n'entraîne pas de dissolution de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, la réaction (2.4-12) ne se produit donc pas spontanément dans les conditions expérimentales considérées. Ainsi, le potentiel de demi-pile de la réaction d'oxydation de surface E_8 (2.4-10) doit être supérieur à celui de la réaction de réduction du fer en solution E_{13} (2.4-14). On a donc :

$$E_8 \geq E_{13} \Rightarrow E_8^0 - 0,12 \geq 0,55 \Rightarrow E_8^0 \geq 0,67 \text{ V}$$

Le potentiel standard de la réaction d'oxydation de surface doit donc être supérieur à 0,67 V. Ces calculs permettent d'encadrer le potentiel standard de demi-pile de la réaction d'oxydation de surface entre 0,67 et 0,89 V. Ces valeurs encadrent le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en solution, et on ne peut conclure, à partir de ces valeurs seulement, si le Fe^{2+} de la surface des silicates est un meilleur réducteur que le Fe^{2+} en solution, contrairement à la conclusion des auteurs.

Dans l'article original [9], la limite supérieure rapportée par les auteurs est de 0,52 V, et non de 0,89 V. Cette différence de 0,37 V est très vraisemblablement due une application incorrecte de l'équation de Nernst à la réaction (2.4-8). Dans la publication en question, une erreur s'est glissée dans l'écriture de la réaction (2.4-10), puisque elle est écrite de la manière suivante :

$$E_8 = E_8^0 + 0,059 \log [1/z \text{ M}^{z+}]$$

Le coefficient stœchiométrique $1/z$ (réaction (2.4-8)) devrait être en exposant du terme logarithmique, ou bien en facteur en dehors du log, non en facteur du terme logarithmique. Cette écriture est d'autant plus trompeuse qu'il semble que le signe + de l'équation publié ait été changé par un signe moins dans l'application. En effet, si on pose :

$$E_8 = E_8^0 - 0,059 \log \left[\frac{\text{M}^{z+}}{z} \right]$$

On a alors :

$$E_8 = E_8^0 - 0,059 \log \left(\frac{10^{-4}}{2} \right) \Rightarrow E_8 = E_8^0 + 0,25$$

$$E_8 \leq E_9 \Rightarrow E_8^0 + 0,25 \leq 0,77 \text{ V} \Rightarrow E_8^0 \leq 0,52 \text{ V}$$

Le même résultat peut être obtenu en remplaçant le terme logarithmique de l'équation publiée ($1/z \cdot \text{M}^{z+}$) par (z/M^{z+}).

La limite inférieure rapportée par les auteurs est de 0,33 V [9], et non 0,67 V (comme nous l'avons calculé). Cette différence de 0,34 V est encore une fois due à une application incorrecte de l'équation de Nernst, avec encore un autre terme dans le log de l'équation (2.4-10). En effet, si on pose :

$$E_8 = E_8^0 + 0,059 \log \left[\frac{1}{Z \cdot M^{z+}} \right]$$

On a alors :

$$E_8 = E_8^0 + 0,059 \log \left(\frac{1}{2 \cdot 10^{-4}} \right) \Rightarrow E_8 = E_8^0 + 0,21$$

$$E_8 \geq E_{13} \Rightarrow E_8^0 + 0,25 \geq 0,55 \text{ V} \Rightarrow E_8^0 \geq 0,33 \text{ V}$$

C'est ainsi qu'une fenêtre de potentiel de 0,33 à 0,52 V a pu être calculé par les auteurs, les amenant alors la conclusion que le fer présent dans les silicates étudiés possède un potentiel redox plus bas que celui du couple aqueux. Cette conclusion nous semble cependant liée à une erreur de calcul.

2.4.4. Validité de la méthode et applicabilité à nos objectifs

En suivant l'approche de White & Yee, il est possible d'encadrer le potentiel d'oxydoréduction du fer structural affleurant la surface des phases silicatées de type augite, hornblende et biotite. Après correction des équations rapportée dans l'article [9], ce potentiel semble se trouver dans une fourchette de valeur allant de 0,67 à 0,89V. Aux premiers abords, cette valeur peut paraître en bon accord avec la valeur estimée de manière théorique dans les silicates par Amonette (0,7 V, [64]). Nous avons toutefois également pu montrer que la valeur dérivée par Amonette était très faiblement contrainte et donc déterminée de manière trop arbitraire. Par ailleurs, l'approche de White & Yee est également critiquable pour au moins deux aspects (en dehors de l'erreur manifeste dans les équations). D'une part, l'activité des sites du fer dans le solide est égale à 1 (dans l'équation (2.4-2)); or cette convention thermodynamique ne paraît pas correcte. L'activité d'une phase solide dans son ensemble est par convention considérée égale à 1 dans le cas d'un solide infini. Par contre l'activité des sites présents dans le solide ne peut pas nécessairement être considérée comme égale à 1. D'autre part, la borne inférieure de la fenêtre de potentiel est seulement contrainte par l'absence de réduction des hydroxydes de fer. Or ce phénomène pourrait également être contraint pour des raisons cinétiques. Aussi, les minéraux étudiés ont une structure différente des smectites. Celles des micas, comme celle de la biotite, sont proches de celles des smectites, de par son empilement de feuillets TOT. Mais contrairement aux smectites, le Fe_{str} y est principalement sous forme divalentes dans une structure trioctaédrique et la biotite est un minéral non gonflant. Le milieu interfoliaire contient majoritairement du potassium, les feuillets sont « fermées » et plus difficilement accessible à des cations hydratés. Ainsi, une forte majorité du fer accessible à des réactions redox doit se trouver proche de la surface extérieure du minéral, principalement sur les bordures. Comme rappelé au long de l'article, la fenêtre de potentiel déterminée serait celle du fer « de surface » [9]. Rien ne garantit que le Fe_{str} se trouvant plus profondément dans le cristal n'ait pas un potentiel redox inférieur à celui se trouvant à la surface (ou inversement). Ces aspects problématiques font que l'approche développée par White & Yee n'a pas été retenue dans la suite des travaux de cette thèse.

2.5. L'électrochimie des argiles et des micas : vers une mesure directe du potentiel redox du fer structural

2.5.1. De l'utilisation d'argiles de type smectite (et parfois laponite ou vermiculite)

L'électrochimie est une discipline présentant des nombreux intérêts pour l'étude des argiles et/ou de leur interaction avec divers composé électro-actifs. Les dispositifs expérimentaux sont relativement peu complexes, faciles à mettre en œuvre, et peu onéreux si on les compare à d'autres techniques analytiques comme celles faisant appel à la spectrométrie. De plus, une grande variété de méthodes analytiques est disponible, permettant ainsi l'étude de diverses propriétés des argiles dans une même série d'expériences.

Il existe des centaines d'études portant sur des études électrochimiques impliquant des argiles ; plus d'une dizaine d'articles de revue est parue durant les deux dernières décennies [75-85]. Le développement des CLME (Clay Modified Electrodes) incluant leur préparation et les aspects concernant les mesures réalisées avec de telles électrodes sont très bien documentés dans ces revues. Elles incluent aussi les études sur les mécanismes de transport de charge et de diffusions des espèces à travers le film argileux.

L'objectif des électrodes modifiées aux argiles est de contrôler le sens et l'avancement des réactions redox à l'électrode en utilisant certaines propriétés des argiles, en particulier leur structure en feuillet et leur propriété d'échange cationique. Il existe divers types de CLME. Une électrode (de type Pt, Au, SnO₂, carbone vitreux (GC), graphite pyrolytique (PG), pâte de carbone (CP)) est placée dans un matériau isolant (verre, téflon, colles inertes) de manière à ce qu'une seule face soit exposée. Ensuite, une couche du matériau de modification de l'électrode (*i.e.* l'argile) est fixée (chimiquement ou bien grâce aux forces de dispersion) sur toute la surface de l'électrode. Son épaisseur doit être de préférence de l'ordre du micromètre au maximum. Le type d'argile, la taille des particules et la manière de réaliser le film sont des facteurs cruciaux pour obtenir un film argileux avec la stabilité, l'uniformité et l'épaisseur requises [75, 81-83]. Différents moyens sont envisageables.

- dépôt de colloïde suivi d'évaporation [86-93] ;
- spin-coating [86, 89, 94-102] ;
- auto-assemblage [103-105] ;
- méthode Langmuir-Blodgett (LB) [106-124] et ses méthodes combinées comme méthodé LB « couche par couche » (LBL-LB) [113-115, 117-120] ;
- dépôt électrophorétique [89, 125-126] ;
- mélange avec de la pâte de carbone (Carbon Paste Electrode - CPE) [84, 127-138]
- Sérigraphie [139-146] ;
- composite et nanocomposite Polymer-Argile [99, 147-171] ;
- nanocomposite caramel-argile [150, 172-173] ;
- etc. [174-177].

Le design ainsi obtenu est généralement une disposition en couches parallèles au plan de l'électrode qui supporte le film (figure 13).

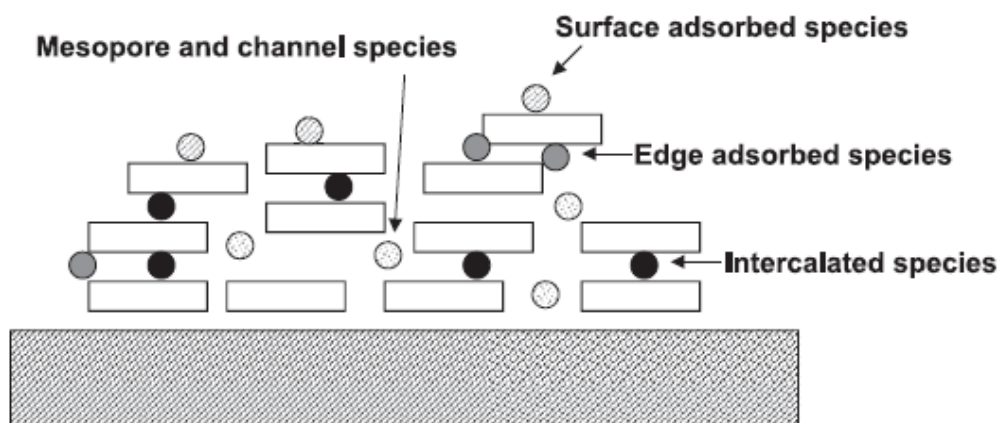


Figure 13 : Différent sites d'adsorption dans une CME (d'après une illustration de [78]).

De manière générale, les paramètres étudiés grâce à ce genre d'électrodes sont:

- le potentiel formel d'une substance électro-active au voisinage de l'électrode ;
- les coefficients de diffusion de réactifs et produits dans le film ;
- la concentration de cations électro-actifs à l'état de trace par pré-concentration dans le film argileux.

La géométrie complexe généralement obtenue (figure 13) présente divers sites réactifs. Il est difficile d'obtenir des informations précises sur l'activité du fer structural, parce que plusieurs réactions se produisent au sein du film argileux et qu'il est quasiment impossible d'établir un contact direct entre le fer structural et l'électrode solide. Ainsi, parmi les centaines de références, très peu d'études se sont intéressées plus particulièrement à la mesure du potentiel redox du fer structural des argiles (Fe_{str}). Dans les deux sections suivantes seront décrites les expériences qui se sont intéressées de plus près à l'étude du redox du Fe_{str} par voie électrochimique.

2.5.2. Travaux de Xiang et Villemure

Au cours des années 90, l'équipe de Gilles Villemure a publié plusieurs études des propriétés d'électrodes modifiées par des films argileux [43, 85]. Les travaux portent en particulier sur les transferts d'électrons entre des ions sondes (divers complexes de ruthénium, de fer ou de cobalt) et différents types de films argileux. Des argiles naturelles ont été étudiées [42, 96, 178], ainsi que des smectites synthétiques, contenant divers métaux de transitions dans les sites octaédriques tels que le fer, le nickel, le cobalt [42, 124, 179-181] ou le cuivre [180], et aussi des argiles anioniques synthétiques (*i.e.* des HDL) [110-111, 182-183].

Les électrodes furent généralement préparées par la méthode simple du dépôt de colloïde sur le substrat conducteur, suivi d'évaporation, ou bien par spin-coating. Plus récemment, d'autres techniques permettant de contrôler d'une meilleure manière la géométrie du film déposé furent utilisées, tels que le dépôt électrophorétique [184] ou la méthode Langmuir-Blodgett [124]. Comme explicité plus haut, le type de géométrie obtenu par ces divers moyens rend l'accès aux informations sur le fer structural plus complexe et l'interprétation des données obtenue plus hasardeuse. Par conséquent, les conclusions de l'étude s'étant le plus appliquée à suivre l'activité redox du fer structural des smectites [42] sont discutables, les auteurs eux même émettant quelques réserves quant à l'interprétation des données obtenues. L'étude présente des voltamétries cycliques sur des films

obtenus par spin-coating de diverses argiles : deux argiles naturelles, une montmorillonite pauvre en fer (SWy-1) et une nontronite, riche en fer, SWa-2, ainsi que 6 argiles synthétiques, contenant diverses proportions en fer, en nickel et en magnésium dans les sites octaédriques. Il est précisé que les argiles synthétiques ont été traitées par la méthode CBD pour retirer les oxydes présents dans leurs échantillons.

Les voltamétries cycliques (CV) réalisées sur des films d'argiles synthétiques, en l'absence d'ion sonde dans l'électrolyte peuvent rendre compte de l'activité d'éléments redox initialement présents dans le film argileux. Comme attendu, aucune vague voltamétrique n'est obtenue sur les argiles contenant uniquement du magnésium ou du nickel. Des vagues sont observables avec les argiles synthétiques contenant du fer, ce qui était attendu par les auteurs et qu'ils attribuent à l'activité du fer exposé sur les bords, mais aucun signal n'est obtenue avec l'argile naturelle riche en fer (SWa-1, données non fournies dans l'étude). Les auteurs attribuent cela au fait que la cristallinité des argiles synthétiques soit plus faibles que celle des argiles naturelles (la taille des particules ne serait ainsi pas comparable) et au fait que les argiles synthétiques contiennent deux fois plus de fer qu'une nontronite, mais aucune explication n'est fournie quant à l'absence totale de signal avec SWa-1. En outre, l'incorporation de 14% de nickel dans une argile synthétique au fer a l'effet d'accroître le courant mesuré, et ceci est expliqué par le fait que la présence de nickel abaisserait encore la cristallinité des argiles synthétisées. La réalisation de plusieurs scans consécutifs montre une perte progressive du signal, indiquant que l'oxydation du Fe(II) structural initialement présent dans le film serait irréversible. Enfin, l'intégration des pics obtenus en absence d'ions sondes, rend compte de l'activité d'une très faible portion du fer structural présent (<0.3%), ce qui est également observé avec les argiles contenant du cobalt [179].

Etant donné qu'aucun signal (échange d' e^- générant un petit courant) n'est observé sur l'argile naturelle et étant donnée la faiblesse des signaux obtenus sur l'argile synthétique contenant seulement du fer, cette approche expérimentale ne semble pas des plus appropriées pour étudier les propriétés redox du Fe_{str} ; son interprétation demeure trop complexe pour le moment. Une valeur discrète de potentiel standard peut être déduite des mesures sur les argiles synthétiques, (autour de 0,83 V/ENH) et est attribuée au couple Fe(II)/Fe(III) structural par les auteurs [42]. Cette valeur semble relativement élevée par rapport à ce qui peut être déduit par d'autres approches expérimentales [6-9, 37]. C'est d'ailleurs plutôt une valeur de E^0 variable (en fonction l'environnement du fer) qui devrait être attendue. De faibles quantités de Fe actif (du point de vue redox) ne sont détectées par les auteurs que dans les argiles synthétiques. La présence de Ni dans la structure augmente la force du signal, ce que les auteurs attribué à une plus faible cristallinité de l'échantillon, suggérant que c'est le Fe présent sur les bords des particules qui est observée par CV [42]. Ce signal est en fait autant attribuable à l'activité de certains sites Fe de bordure qu'à la présence de trace de Fe issu de la synthèse des argiles et non extrait du film lors du lavage (le potentiel mesuré est tout de même proche de 0,77V).

Si la CV n'est pas la méthode la plus approprié pour mesurer spécifiquement les propriétés redox du fer structural, les résultats obtenus en présence d'ions sondes (divers complexes de ruthénium, de fer ou de cobalt) révèlent certaines informations quant à la manière dont ces ions sondes interagissent avec le fer structural des films argileux. Les auteurs ont ainsi pu mettre en évidence de manière formelle des transferts d'électrons entre Fe structural et certains ions sondes, suggérant de plus que le fer (ou d'autres éléments de transition comme Cu, ou Co) structural pouvait servir de

médiateur d'électrons entre ces différents ions [42-43, 179]. Etant donné la difficulté d'établir un contact électrique direct entre un film argileux et un support solide, l'utilisation d'ions sondes spécifiques semble être plus intéressante dans le cadre de l'étude du Fe_{str} . Une étude, très récemment parue, montre qu'une telle approche peut montrer des résultats très satisfaisants.

2.5.3. Travaux de Gorski *et al.*

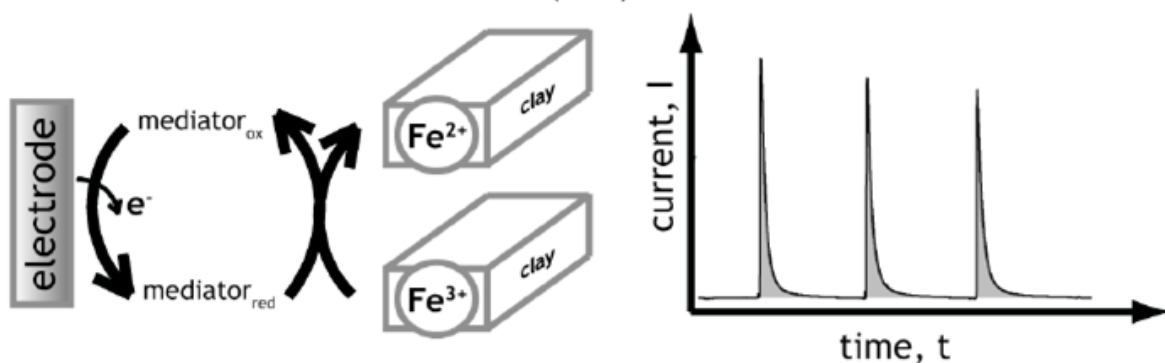
Les travaux récemment publiés par Gorski *et al.* permettent de faire un grand pas en avant dans l'étude expérimentale des propriétés redox du Fe_{str} par voie électrochimique [37, 45]. La méthode ne fait pas appel à des voltamétries cycliques sur des CME, mais à la mesure indirecte des transferts d'électrons par chronocoulométrie sur des particules d'argile en suspension, en utilisant des médiateurs chimiques. Cette méthode fut précédemment appliquée avec succès à l'étude de substances humiques publiée par la même équipe [185].

L'expérience consiste à mesurer la quantité d'électron qui est transférée entre une électrode dont le potentiel est fixé et des particules d'argile, par le biais d'un médiateur susceptible soit de réduire, soit d'oxyder le Fe_{str} . Le potentiel est fixé de manière à pouvoir soit oxyder, soit réduire le Fe_{str} , et un courant électrique est enregistré au cours du temps : positif (réduction de l'argile) ou négatif (oxydation) selon le sens de la réaction (figure 14). La mesure est terminée lorsque le courant enregistré redevient nul. La quantité d'électron qui est transférée à l'électrode est déduite par intégrations du pic de courant (2.5.3-1).

$$q = \frac{1}{F} \int I \cdot dt \quad (2.5.3-1)$$

où q est la quantité d'électrons transmise (en mol) et F est la constante de Faraday. Cette méthode permet donc de contrôler le niveau de réduction d'une argile et de déduire l'avancement de la réaction redox induite dans l'échantillon à un potentiel donné, si tant est que la quantité de sites redox actifs introduits dans le système est connue. Le potentiel redox du Fe_{str} peut donc être ainsi déduit par encadrement. Plus explicitement, si un transfert d'électron est observé, c'est que la réaction redox se passe, donc que le potentiel redox du Fe_{str} est soit inférieur soit supérieur à celui fixé à l'électrode (selon le sens de la réaction). L'utilisation de médiateurs permet de lever le problème de l'interaction limitée entre les sites Fe_{str} des particules argileuses et l'électrode de travail, mais a néanmoins ses propres contraintes. La contrainte principale réside dans le choix du médiateur. Les propriétés redox de celui-ci dans les conditions de l'expérience doivent être convenablement établies. Celui-ci ne doit participer qu'au transfert d'un seul e^- ; il faut que la réaction d'oxydoréduction du médiateur soit complètement réversible et il doit s'équilibrer rapidement avec l'électrode. En outre il doit être capable de réduire ou d'oxyder le Fe_{str} sans subir d'adsorption significative sur l'argile (*i.e.* sa constante de sorption doit être très basse). Cette série de spécificités réduit significativement le nombre de molécules pouvant remplir le rôle du parfait médiateur. D'autant plus que dans le cadre des études sur les argiles, la réalisation de la réaction dans un sens donné nécessite un type particulier de médiateur, celui-ci ne pouvant être utilisé que sur une plage de $\pm 12\text{mV}$ autour de son E^0 .

Mediated electrochemical reduction (MER)



Mediated electrochemical oxidation (MEO)

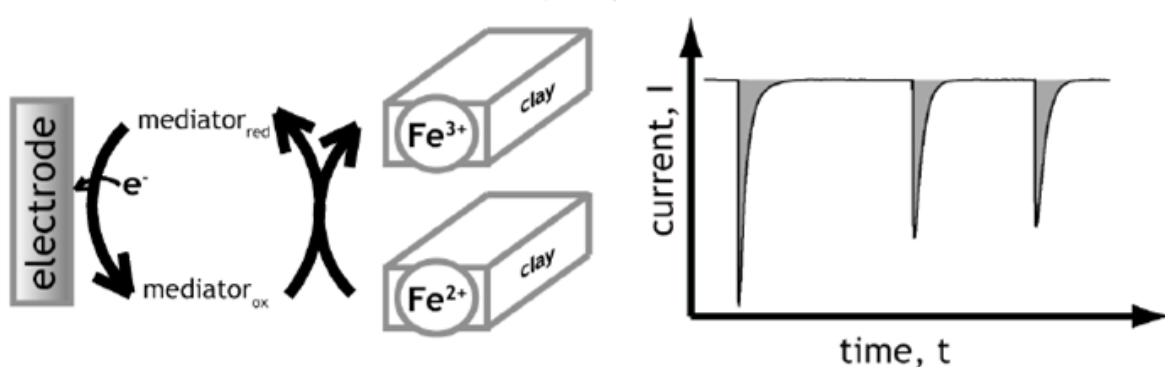


Figure 14 : Schéma représentant la MER (haut) et la MEO (bas). Un pic de courant positif indique que des électrons sont retirés de l'électrode, un pic de courant négatif démontre que des électrons sont ajoutés à l'électrode. L'intégration du pic permet d'obtenir la quantité d'électrons transférés dans ou hors de l'électrode [185].

Dans les premiers travaux parus, deux types de mesures ont été effectuées à pH 7,5, sur des argiles ferrugineuses : la montmorillonite SWy-2 et trois nontronites (SWa-1, NAu-1 et NAu-2). Le premier volet des expériences a consisté à mesurer la capacité maximale à accepter ou donner des électrons d'échantillons oxydés ou préalablement réduits par la méthode CBD, dans des conditions fortement oxydantes ou fortement réductrices [45]. Les premiers essais de MEO (Mediated Electrochemical Oxidation) ont été conduits à $E_H = 0,61\text{V}$ en utilisant de l'ABTS ($E^0 = 0,70\text{V}$), et les MER (Mediated Electrochemical Reduction) TQ $E_H -0,61\text{V}$ avec du Triquat (TQ, $E^0 = -0,54\text{mV}$) comme médiateur. La MEO sur l'argile préalablement réduite et la MER sur l'argile initialement oxydée indique que les quatre échantillons ont des comportements différents. Comme ce fut attendu, la MEO sur les argiles oxydées ne montre aucun pic d'oxydation. Des transferts d'électrons rendant compte de l'activité de la quasi-totalité du fer structural durant le MER ne sont mesurés qu'avec certains échantillons seulement (argiles SWa-1, SWy-2, et NAu-2 oxydées). L'échantillon NAu-1 est plus difficile à réduire, la MER ne permet pas de le réduire complètement, ce que les auteurs attribuent à sa plus grande teneur en fer (3.8 mmole/g) comparativement aux autres argiles testées. En outre, pour l'échantillon SWa-1, la MER sur l'argile préalablement réduite indique un très faible pic de réduction (2 % du fer), ce qui est attribué par les auteurs au fait que le traitement CBD appliqué ne réduit pas complètement le fer de certaines argiles. Si la MER sur NAu-2 oxydée parvient à réduire l'échantillon à 100%, la MER sur NAu-2 préalablement réduite par CBD (à 80%) ne montre aucun transfert d'électrons. Les auteurs

attribuent cela au fait que le traitement CBD semble avoir altéré l'argile, rendant la fraction de Fe(III) restante beaucoup plus difficile à réduire. En ce qui concerne la montmorillonite ferrugineuse SWy-2, la facilité à manipuler son niveau de réduction corrobore d'autres études rapportant que ce type d'échantillon (moyennement ferrugineux ~ 0.5 mmol de Fe_{str} /g d'échantillon) est relativement plus facile à réduire que les échantillons plus riches en fer de type nontronite [7, 29]. Cette première étude apporte également quelques preuves supplémentaires de l'irréversibilité de la réaction redox du fer structural. En effet, des expériences menées à un potentiel intermédiaire (en utilisant du Di-quat comme médiateur, $E^0 = -0,37\text{V}$) montrent que le rapport Fe(II)/Fe(III) n'est pas le même dans une argile préalablement réduite ou une argile oxydée, lorsque l'on réalise respectivement une MEO ou une MER sur ces deux échantillons. Ainsi, l'histoire redox préalable de l'argile influence sa réponse électrochimique.

Le second volet des expériences s'est plus particulièrement focalisé sur le comportement redox de la nontronite SWa-1 en utilisant une gamme plus large de médiateurs, permettant d'explorer le domaine de potentiel de manière plus précise [37]. Le comportement d'un échantillon ayant subi 1 ou 2 cycles d'oxydoréduction complets a aussi été étudié. Les mesures ont, cette fois encore, été réalisées à pH 7.5 et à 25°C. Les premiers résultats permettent d'apprécier pleinement la spécificité du comportement redox du Fe_{str} dans ces échantillons ferrugineux (figure 15). En effet, la MER réalisée sur l'échantillon natif (oxydée) montrent que le potentiel formel de réduction du Fe_{str} dans cet échantillon balaye un domaine allant de 0,1V à -0,65V (de 0 à 100 % de réduction). Le Fe_{str} serait en quelque sorte de plus en plus difficile à réduire au fur et à mesure que le niveau de réduction progresse, ce qui indique que plusieurs espèces de Fe_{str} coexistent dans la structure. Le potentiel formel pour la ré-oxydation balaye une fenêtre encore plus large (de -0,65V à 0,65V). En conséquence, le profil du niveau de réduction en fonction du potentiel appliqué montre une hystérèse relativement large, jusqu'à 600 mV de différence entre réduction et ré-oxydation pour un même niveau de réduction. La réalisation d'un ou deux cycles redox supplémentaires semble affecter en particulier le comportement de l'argile lors de sa réduction, en réduisant légèrement l'hystérèse. La structure et les espèces Fe qu'elle contient évoluent avec le niveau de réduction du Fe_{str} , et cette évolution serait influencée par le sens de la réaction et le nombre de cycles pratiqués. Ces résultats corroborent la précédente hypothèse sur l'existence de multiples espèces Fe dans la structure et sur les effets irréversibles que peuvent avoir certains mécanismes associés à la réduction du Fe_{str} .

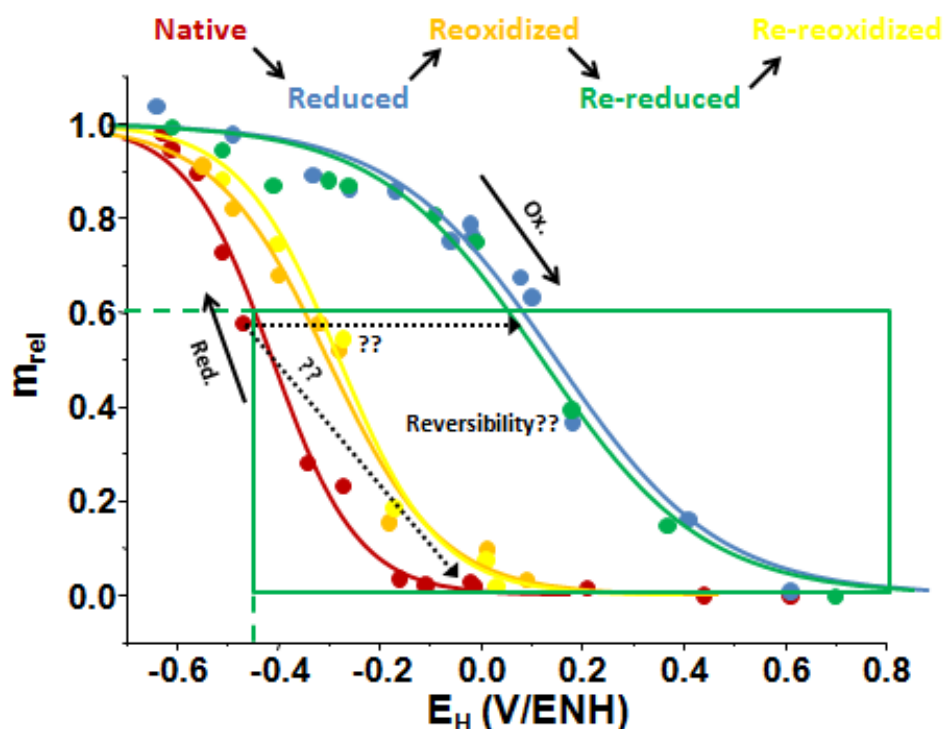


Figure 15 : Niveau de réduction du Fe_{str} en fonction du E_H du Fe_{st} mesuré dans un échantillon de SWa-1 au cours de plusieurs cycles redox, en utilisant MER and MEO. Les données expérimentales (points) et la modélisation (lignes) proviennent de [37].

D'après leurs observations spectroscopiques et électrochimiques, les auteurs concluent que trois groupes de SWa-1 existent avec des propriétés structurales et redox différentes : l'argile native, l'argile réduite et l'argile ré-oxydée [37]. Ces trois groupes représenteraient une série d'états métastables. Les profils redox ne pouvant pas être interprétés par des équilibres stables, les auteurs proposent l'utilisation de potentiel standard de réduction « apparent » pour modéliser le comportement redox du Fe_{str} . Les profils redox balayent un domaine de potentiel bien plus large que ce qui est attendu pour une espèce donnée pouvant échanger un seul électron de manière réversible. C'est un comportement qui fût déjà observé avec certains composés organiques [186], les substances humiques [187] ou la magnétite [188]. Dans ce type d'échantillon, la présence d'un nombre indéfini de sites redox peut être modélisée à travers une équation de Nernst modifiée [37, 186, 188] :

$$E_H = E_H^\emptyset - \frac{1}{\beta} \cdot \frac{RT}{nF} \ln \frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}} = E_H^\emptyset - \frac{1}{\beta} \cdot \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_{rel}}{1-m_{rel}} \quad (2.5.3-2)$$

où E_H est le potentiel formel, E_H^\emptyset le potentiel standard de réduction « apparent », m_{rel} le niveau de réduction et β un paramètre sans unité, compris entre 0 et 1, et permettant de rendre compte d'une distribution continue de potentiel standard effectif (E^0). Une petite valeur rend compte d'une large distribution, et vice-versa. L'application d'une telle formule, en utilisant les paramètres du tableau 4 convient pour reproduire l'allure des données expérimentales. Les valeurs de potentiel standard et de β permettent d'identifier les trois groupes : natif, oxydé et réduit (tableau 4). β prend des valeurs relativement faibles (0,16-0,30), reflétant donc une large population de sites divers dans la structure, que les auteurs attribuent aux environnements variés du Fe_{str} (voisinage cationique va-

riables), ainsi qu'à des interactions Fe-Fe dans la structure. Plusieurs études précédentes, impliquant de la spectroscopie sur des argiles réduites [33] ou des interaction avec des sondes redox [7], suggèrent que l'augmentation progressive du nombre de paires $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ au cours de la réduction peut expliquer la baisse progressive du potentiel de réduction du Fe_{str} . En outre, le Fe_{str} migrerait (au sein du feuillet octaédrique) au cours de réductions intensives, pour former des domaines trioctaédriques. Ce processus ne serait pas totalement réversible, ainsi certains petits clusters trioctaédriques seraient conservés dans la structure durant la ré-oxydation de la structure, même quasi-totale [34]. Ainsi, selon les auteurs, la diminution de la valeur de β (de 0,3 à 0,16, tableau 4) pour la réduction, après un intense cycle redox rendrait compte de l'augmentation du nombre de paires Fe-Fe dans la structure, du fait de la présence de clusters trioctaédriques dans l'échantillon.

Tableau 4 : Potentiel standard apparent calculé par [37] et valeur correspondante de β pour un échantillon de SWa-1 ayant diverses histoires redox.

Echantillon	E_{H}° (V/ENH)	β
Native	-0.41	0.3
Re-oxydé	-0.3	0.23
Re-Réoxydé	-0.28	0.26
Réduit	0.15	0.16
Re-réduit	0.12	0.16

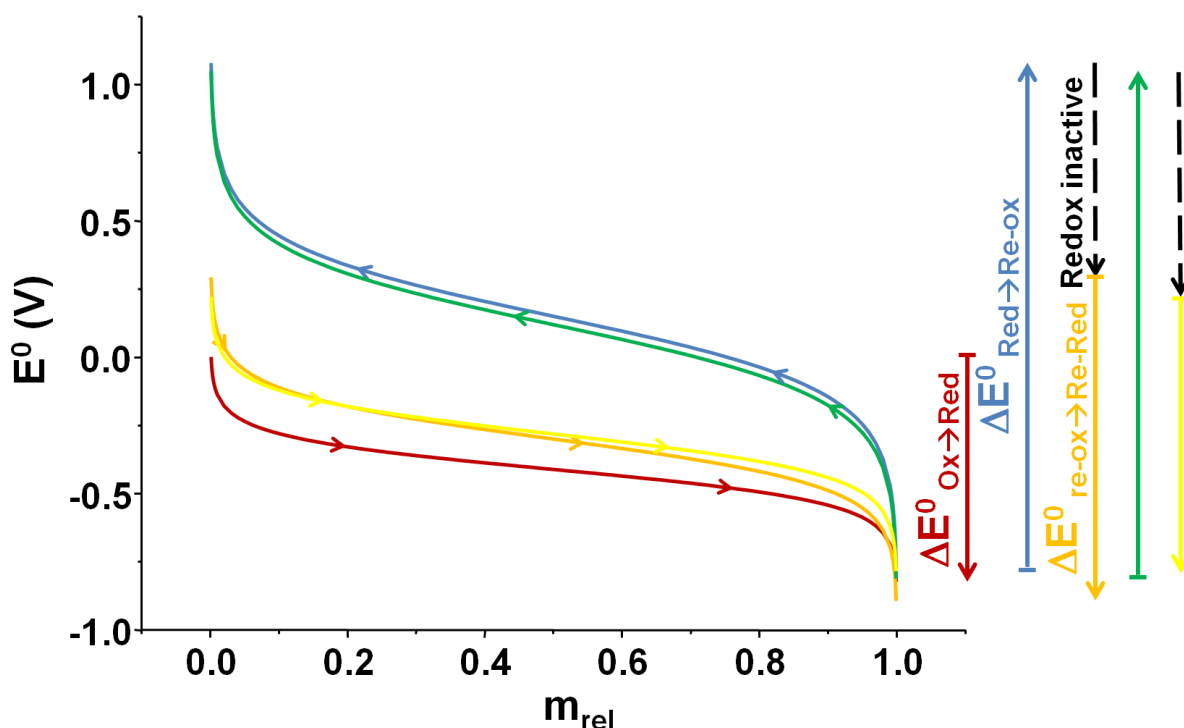


Figure 16 : Potentiel standard effectif calculé pour le Fe_{str} dans SWa-1, en fonction du niveau de réduction et au cours de cycles redox extrêmes pour la SWa-1 étudié par [37].

Les deux volets de cette étude très récemment publiée [37, 45] permettent de faire un grand pas, non seulement dans l'étude des propriétés redox du Fe_{str} par voie électrochimique, mais un cer-

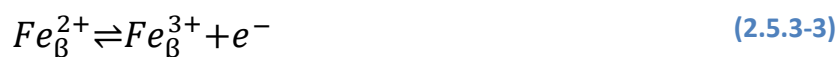
tain nombre de résultats obtenus par les auteurs permettent également d'améliorer la compréhension des propriétés redox complexes du Fe_{str} . Nous eûmes connaissance de résultats préliminaires un peu plus d'un ans auparavant, lors d'une présentation à un colloque européen (3rd EWS RECOSY Annual Meeting, Balarruc-Les-Bains, mars 2011) et sur quelques notes parues au cours de cette année-là [44, 189]. Ces travaux paraissaient alors déjà suffisamment bien avancés. Les travaux de la présente thèse étaient eux focalisés sur deux approches expérimentales et théoriques, une approche électrochimique d'une part, et une approche plus géochimique d'autre part. La seconde approche a été rapidement privilégiée pour plusieurs raisons :

ii) malgré une communication minimum, l'équipe en question semblait déjà suffisamment avancée dans le développement d'une méthode électrochimique efficace ;

iii) leurs propres résultats amenaient un certain nombre de réponses mais avaient également le mérite de poser également de nouvelles questions en plus de laisser un certain nombre d'aspects non résolus (discutés dans la suite de cette thèse) ;

iv) l'une des approches électrochimique envisagée (exposée en annexe) dans la présente thèse, est complexe à interpréter et nécessite un plus grand investissement de temps ;

L'approche fructueuse adoptée par Gorski *et al.* donne des résultats tout à fait probants, mais également un certain nombre d'aspects reste non résolus. L'un d'eux concerne l'amplitude même des cycles redox réalisés sur les échantillons. Les séquences de réduction et d'oxydation sont poussées à l'extrême, et sortent d'un cadre strictement environnemental, puisqu'en dehors même du domaine de stabilité de l'eau et des domaines de E_H envisageables à pH 7.5 (environ [-0,45V – 0,78V]). L'ensemble de la littérature suggère que l'occurrence et la réversibilité des transformations structurales que peut subir une argile au cours de processus redox dépend de plusieurs paramètres différents : des propriétés structurales propres à l'argile (composition, organisation, charge), de l'agent réducteur, du niveau de réduction, de l'histoire redox de l'argile. En outre, contrairement à des montmorillonites (peu ferrugineuses) du type de SWy-2, dont le niveau de réduction peut être plus aisément manipulé (plus faible amplitude du E_H) sans altérer la structure de manière significative [3, 29, 45, 63], celle des nontronites est beaucoup plus sensible à des cycles redox intenses (du fait de plus fortes proportions en Fe_{str}). Ainsi pour un échantillon du type de SWa-1 (nontronite moyennement ferrugineuse), l'apparition de telles transformations est supposée se produire au-delà d'un niveau de réduction de 50-60% [27, 29, 56, 63, 190]. La question de la réversibilité reste posée quand le cycle redox est limité à une gamme plus restreinte de valeurs du E_H (figure 15). Un autre aspect non résolu concerne le principe de l'équation (2.5.3-2), et en particulier le sens du paramètre β . Celui-ci est un paramètre empirique fitté sur les données, et rendant compte d'une large distribution de potentiel redox dans la structure mais ce paramètre n'est pas relié formellement à un mécanisme réactionnel. L'équation (2.5.3-2) peut être interprétée comme une application de l'équation de Nernst à une demi réaction de transfert de l'électron de ou vers le Fe_{str} du type :



où les propriétés redox effectives du Fe_{str} dépendraient du niveau de réduction et de l'environnement du Fe dans la structure. L'activité des espèces Fe serait prise comme égale à leur quantité dans la structure. Un paramètre β constant donné couplé à une valeur fixée de potentiel

redox standard « apparent » E_H^\emptyset permettrait de prédire le comportement redox d'un échantillon donné, non traité ou ayant subi des cycles de transformation redox intense. Selon les auteurs, l'effet du pH sur les propriétés redox du Fe_{str} peut être facilement résolu car le transfert de l'électron de ou vers le médiateur n'est pas dépendant du pH [45]. Toutes les expériences présentées dans leurs études ont été menées à pH constant de 7.5 [37, 45]. Si c'est en effet le cas pour le médiateur, rien ne garantit que ce soit le cas concernant le mécanisme de réduction du Fe_{str} . Lors de la réduction du Fe_{str} d'une smectite, en plus du changement de valence du Fe, d'autres changements structuraux ont été identifiés. La réduction du Fe_{str} augmente la charge négative et la distorsion du feuillet, ce qui se traduit par une augmentation de la CEC, mais également par un phénomène de déhydroxylation [3, 63, 190-191]. La réaction de déhydroxylation implique l'adsorption d'un proton de la solution et l'élimination d'un groupement hydroxyle des feuillets octaédriques sous la forme d'une molécule d'eau, deux mécanismes intimement reliés à la notion d'acidité du milieu et donc du pH. En outre, le phénomène de migration des cations octaédriques qui est supposé se produire dans les nontronites à des niveaux de réduction avancés (>50% [34]) conduit également à la génération de « trous » dans la structure. Des protons viendraient alors s'adsorber sur les oxygènes sous saturés présents en bordure de ces trous [34]. L'équation (2.5.3-3) serait une écriture simplifiée du mécanisme global de réduction des smectites, rendant compte de manière explicite du transfert d'électrons, mais pas des autres changements structuraux associés à des phénomènes de compensation de charges et de diminution des distorsions [63]. Le paramètre β devrait ainsi rendre compte non seulement d'une distribution de Fe_{str} dont les propriétés redox dépendraient du niveau de réduction et de l'environnement du Fe dans la structure (voisinage cationique, particulièrement paires Fe-Fe) [37], mais aussi d'autres paramètres (tel pH ou salinité de la solution, paramètres structuraux de l'échantillon) liés aux mécanismes de compensation de charge et de distorsion. La valeur de β semble être influencée par l'histoire redox de l'argile, et change selon le sens de la réaction. Rien ne garantit même que la valeur de β soit constante au cours d'une étape simple de réduction ou d'oxydation.

Le sens et la validité du paramètre β dans ce modèle thermodynamique restent ainsi à élucider. Le processus redox impliquant le Fe_{str} d'une argile semble mettre en jeu une série complexe de mécanismes différents au sein de la structure. Une approche théorique convenable nécessite de prendre en compte de manière formelle tous ces mécanismes, ainsi que l'influence des paramètres structuraux de la smectite. Une détermination expérimentale de β et de son évolution en fonction de l'histoire redox de l'argile s'avérerait fastidieuse et trop incertaine, puisque nécessitant de réaliser le même type de mesure (MER et MEO) en testant tous les cheminements redox possibles sur chaque type d'échantillon. Si le sens d'un tel paramètre reste à élucider, c'est également le cas en ce qui concerne le mécanisme de réduction de l'argile native en lui-même.

3. Impact de la réduction du Fe_{str} sur la CEC des argiles : approches existantes, nouvelles données expérimentales et interprétation.

3.1. Objectifs de ce chapitre

La connaissance du mécanisme d'oxydoréduction du Fe_{str} des smectites dioctaédriques est un pré-requis à l'établissement d'un modèle thermodynamique. Les réactions redox qui ont lieu dans les systèmes particuliers de type nontronite (très riche en fer) sont complexes de par l'intrication de plusieurs aspects singuliers. Les processus d'oxydo-réduction du Fe_{str} ont un impact significatif sur des propriétés physicochimiques de l'argile, telle sa couleur et sa CEC, et sont donc couplés à d'autres mécanismes. En outre, la réversibilité de certaines transformations ne semble pas totale, et apparaît en partie assujettie au sens et à l'avancement du processus global.

Ce chapitre se focalise avant tout sur le mécanisme de réduction du Fe_{str} dans les nontronite et sur son impact sur la structure de l'argile, plus particulièrement en ce qui concerne les changements de CEC de l'argile. Dans cette optique, les approches théoriques et les données expérimentales existantes sont décrites et discutées en premier lieu. La seconde partie présente l'approche expérimentale adoptée dans un certain nombre des expériences réalisées au cours de la thèse. Une partie des résultats est présentée, et discutée. Enfin, un nouveau modèle empirique permettant d'expliquer les changements de CEC en fonction du niveau de réduction du Fe_{str} , ainsi que de nouvelles interprétations de certains autres changements structuraux sont proposés. Cette section est écrite sous la forme d'un article, en anglais qui devrait être prochainement soumis à une revue (Journal of colloid and interface science).

3.2. Abstract

A model was developed to describe how the 2:1 layer excess negative charge induced by the reduction of Fe(III) to Fe(II) by sodium dithionite buffered with citrate-bicarbonate is balanced, and applied to nontronites. This model is based on new experimental data, and extends structural interpretation introduced by a former model (Drits & Manceau 2000, Manceau *et al.* 2000). The 2:1 layer negative charge increase due to the Fe(III) to Fe(II) reduction is balanced by an excess sorption of cations in the clay interlayers and a specific adsorption of H^+ from solution. Prevalence of one compensating mechanism over the other is related to the growing lattice distortion induced by structural Fe(III) reduction. At low reduction level, the cations sorption dominates and some of the incorporated protons react with structural OH groups, leading to a dehydroxylation of the structure. Starting from moderate reduction level, other structural changes occurs, leading to a reorganization of the octahedral and tetrahedral lattice: migration or release of cations, intense dehydroxylation, bonding of protons to undersaturated oxygen atoms. Experimental data outlines several particular properties of ferruginous smectites regarding chemical reduction. Contrary to previous assumption, the negative layer charge of nontronites does not only increase toward a plateau value upon reduction. A peak is observed in the reduction domain. After this peak, the negative layer charge decreases upon extended reduction (>30%). The decrease is so dramatic that the layer charge of a highly reduced nontronites can fall below that of its fully oxidised counterpart. Besides, presence of large amount of tetrahedral Fe seems to promote intense clay structural changes and Fe reducibility. Our newly acquired data show clearly that models currently available in the literature cannot be applied on the whole reduction range of clay structural Fe. Moreover, changes in model normalizing procedure clearly demonstrate that investigated low tetrahedral bearing nontronites (SWa-1, GAN and NAu-1) are all exhibiting the same behaviour at low reduction levels. Consequently, we restricted our model to the case of moderate reduction (<30%) in low tetrahedral Fe bearing nontronites. Our adapted model provides the relative amounts of Na^+ (p) and H^+ (n_i) cations incorporated in the structure as a function of the amount of Fe reduction. Two equations enable to describe the investigated systems: $p = m / (1 + K_r \cdot \omega \cdot m_{rel})$ and $n_i = K_r \cdot \omega \cdot m \cdot m_{rel} / (1 + K_r \cdot \omega \cdot m_{rel})$; where m is the Fe(II) content, m_{rel} , the reduction level (m/m_{tot}), ω , the cation-exchange capacity (CEC), and K_r , an empirical constant specific to the system.

3.3. Introduction

Iron is one of the most common redox species in soils and sedimentary rocks [50]. Oxidation and reduction reactions involving Fe(II)/Fe(III) redox couple are usually kinetically fast, especially when the reaction is catalyzed by the presence of a mineral surface (*e.g.* [6, 192-194]). For this reason, redox properties of Fe is a key issue in the understanding of redox dynamics of natural system [2]. Among the different Fe(II)/Fe(III) couples present in soils and sediment, the reactivity of structural (Fe_{str}) and adsorbed Fe (Fe_{ads}) in clay material has been investigated in details (*e.g.* [5-8, 41, 193, 195-197]). Structural Fe and Fe ions adsorbed at clay edges are more reactive than aqueous iron (Fe_{aq}) and exchangeable iron (Fe_{exch}) at the basal surfaces of swelling clay particles [62, 198]

From a kinetic point of view, available studies demonstrate unambiguously that structural Fe³⁺/Fe²⁺ is a versatile redox couple. Depending on the reducing agent, reduction of structural Fe can occur at the edge surfaces of the smectite layers or at the basal surfaces [32, 199]. Clay structural Fe²⁺ oxidation, following initial reduction by sodium dithionite, exhibits a biphasic pseudo first order kinetics that is dependent on the clay structure and extent of preliminary reduction [6-7]. In clays with rather high Fe content, several structural Fe²⁺ sites react with organic compounds sensitive to oxidation processes [7], presumably octahedral Fe²⁺ sites in various cationic arrangement. Despite numerous studies involving clay-Fe reactivity, thermodynamic properties of structural Fe(II)/Fe(III) in clay lattice are not well known, although they could give valuable information on the redox behaviour of a system when coupled to a detailed mineralogical analysis [64, 200]. New electro-chemical methods to measure structural clay redox potentials are promising for filling in this gap [37, 44-45, 201].

Fe atoms are located in various structural sites in clay lattice and thus could exhibit different redox properties as a function of their structural environment (for example tetrahedral versus octahedral Fe or Fe in cis- and trans- vacant sites [70]). For this reason, not only one, but a variety of Fe³⁺/Fe²⁺ redox couples may co-exist in the same structure, thus exposing decreasing E_h values and/or kinetic reactivity as a function of reduction reaction progress (and vice-versa for oxidation). It is thus necessary to understand the Fe sites nature in the structure as well as the mechanisms of conversion from one site type to one another in order to model the redox properties of structural iron as a function of reduction/oxidation changes.

The present study is focused on the prediction of clay structural Fe sites changes in dioctahedral smectites as a function of reduction. Experiments have shown that the mechanism of Fe(III) to Fe(II) conversion in iron containing dioctahedral smectites depends partly on the reducing agent, on the physicochemical parameters of the solution where the redox reaction takes place and on specific structural properties of the clay mineral (composition, localization and amount of excess charge) [202]. As a consequence, the present study is restricted to Fe_{str} reduction involving sodium-dithionite reductant (Na₂S₂O₄).

Reduction of Fe(III) in dioctahedral smectites by sodium dithionite is followed by an increase of the cation exchange capacity (CEC) due to the increase of clay layer charge deficit when Fe³⁺ is transformed into Fe²⁺. However this increase of CEC (ΔCEC) is not directly proportional to the amount of Fe(III) that is reduced (ΔFe^{3+}), that is $\Delta\text{CEC} / \Delta\text{Fe}^{3+} < 1$ [203]. This experimental feature is a direct evidence of a change of Fe structural sites nature and/or proportions as a function of reduction pro-

gress. Moreover, the ratio $\Delta\text{CEC} / \Delta\text{Fe}^{3+}$ is not constant as a function of reaction progress evidencing a link between the CEC, the iron content and the redox reactivity of the clay toward sodium dithionite. The present work focuses (i) on a review of current models linking CEC variations to a reduction level. These models are mostly empirical relationships that depend on the clay nature (montmorillonites, beidellite, nontronite) and sample origin (ii) to propose a link between empirical model parameters and structural properties of Fe as well as its ability to be reduced and (iii) to test the new model on recently acquired experimental data (CEC vs. amount of reduced iron).

3.4. Theoretical and experimental background

3.4.1. Successive model development

Several models have been developed during the last three decades in order to predict variation of the CEC (ω , in mmolc/g) as a function of the reduction level of structural iron present in dioctahedral smectites, m_{rel} , expressing the ratio between Fe(II) (m) and total Fe concentration (m_{tot}), in the solid (in mmol/g). In the first models [204-205], a strict compensation of the increased negative charge upon reduction by an increase of the CEC was assumed. In that case, the slope relating ω and m_{rel} should be one. As shown in figure 17, this is only true at low level of reduced structural Fe. A second compensation mechanism, implying loss of structural OH groups upon reduction was introduced in subsequent models in order to account for a slope different from unity [190-191]. These later models made the hypothesis that the ratio of dehydroxylation per reduced Fe site remains the same whatever the reduction level. This hypothesis leads to linear functions relating ω and m_{rel} , failing at reproducing the curvilinear profiles given by experimental measurements (figure 17).

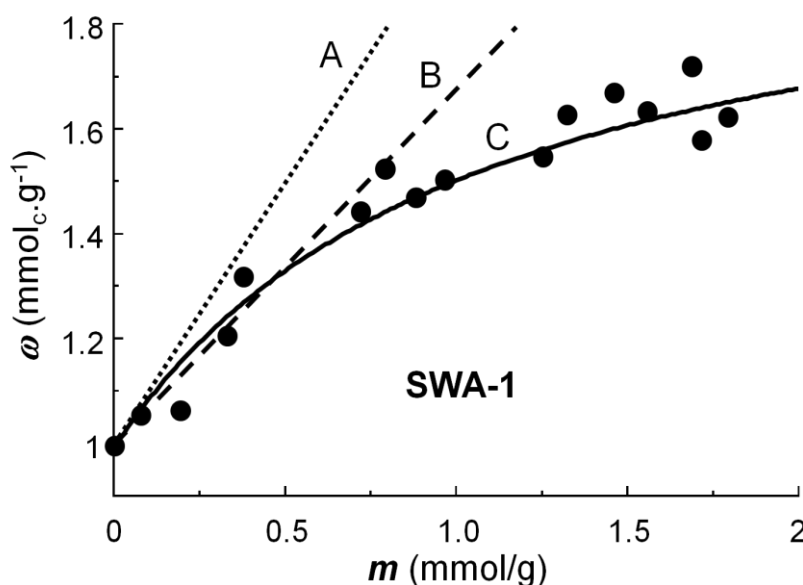
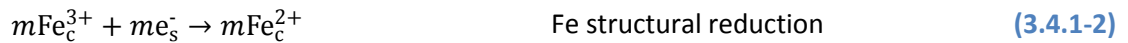


Figure 17 : Variation of CEC (ω) as a function of the amount of structural Fe(II) (m). Lines: A: strict compensation of reduction level by CEC increase (1:1) [204-205]; B: constant ratio of dehydroxylation per reduced Fe site [190-191]; C: varying constant ratio of dehydroxylation per reduced Fe site [63]. Experimental data from Lear & Stucki [190] obtained on a nontronite from Grant County, Washington (SWA-1).

In order to overcome this problem, Drits and Manceau [63] proposed an approach based on their own spectroscopic observations [34-35]. As a starting point, they considered an ideal nontronite structural formula:



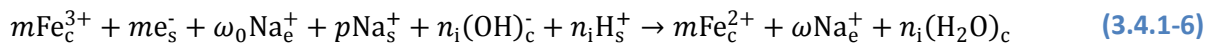
The increase of the negative layer charge resulting from the reduction of Fe(III) is compensated by two mechanisms: (i) an increase of the amount of interlayer positive charge by the adsorption of sodium cations from solution (in a way identical to Roth & Tullock [204]); and (ii) a decrease of the total negative charge of the TOT layer across incorporation of proton and subsequent loss of structural hydroxyl groups (as proposed by Stucki *et al.* [3]). These two phenomena occur simultaneously according to:



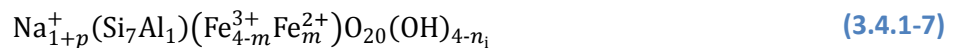
where m represents the amount of structural Fe(II) produced (expressed in mmole of structural Fe(II) per gram of clay), ω_0 and ω represent the layer charge respectively before and after reduction (expressed in mmole of interlayer Na^+ per gram of clay or meq/g), thus p represents the quantity of Na^+ coming to the interlayer, n_i the quantity of adsorbed H^+ . Subscripts c, e and s refer respectively to structural species, exchanged species or species coming from the solution. Note that, in the following work, ω_0 refers to cation exchange capacity of the clay in its fully oxidised initial state.

Equation (3.4.1-2) corresponds to the reduction step driven by the electron produced by free radicals present in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ solution. Equations (3.4.1-3) and (3.4.1-4) represents the change in composition in the interlayer and in the anionic structure respectively. The compensation by Na^+ and H^+ sorption of the positive charge deficit created by Fe(III) reduction is given by:

$$m = p + n_i \quad (3.4.1-5)$$



Equation (3.4.1-6) is based on the structural model proposed by Manceau *et al.* [34] for the reduced nontronite. In this model, the coefficient n_i refers to the quantity of adsorbed H^+ and the loss of OH^- groups from the anionic structure after protonation. Problems come from the fact that the amount of structural OH groups in a reduced smectites is unknown and could not be easily derived. Thus, all of the H^+ initially incorporated is supposed to be consumed in the dehydroxylation step of the 2:1 layer (3.4.1-4). Based on this hypothesis, the nontronite structural formula can be expressed as a function of the reduction level:



In order to evaluate if this model can fit the experimentally observed variation of the layer charge, an additional relationship between m , n_i and p is required. The relative values of n_i and p are supposed to vary with the reduction level. When the amount of structural Fe(II) is relatively low, the layer charge variation is mainly compensated by sorption of Na^+ (figure 17) deviation from the 1:1

relationship is relatively moderate). In this case, $p > n_i$. When the reduction level increases, the proportion of Na^+ adsorbed from solution will decrease progressively, and the crystal-lattice energy will stabilize by the protonation of structural OH groups. Thus, at a certain stage of the reduction process, $n_i > p$. The compensation of the layer charge as a function of the reduction level can thus be written:

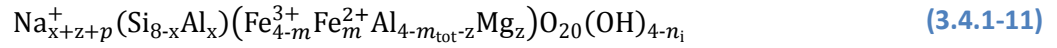
$$\frac{n_i}{p} = K_0 \cdot \frac{m}{m_{\text{tot}}} = K_0 \cdot m_{\text{rel}} \quad (3.4.1-8)$$

where m represents the amount of reduced iron, m_{tot} represents the total amount of iron, m_{rel} is the reduction level ($m_{\text{rel}} \leq 1$), K_0 is a constant characteristic of a sample ($K_0 > 0$). The equation shows that when $K_0 \cdot m_{\text{rel}} \leq 1$ then $p > n_i$, and *vice versa*. Combining equations (3.4.1-5) and (3.4.1-8) leads to:

$$p = \frac{m}{1 + K_0 \cdot m_{\text{rel}}} \quad (3.4.1-9)$$

$$n_i = \frac{m \cdot K_0 \cdot m_{\text{rel}}}{1 + K_0 \cdot m_{\text{rel}}} \quad (3.4.1-10)$$

Because, p and n_i only depends on m and m_{tot} , equations (3.4.1-9) and (3.4.1-10) can be applied to any kind of iron bearing dioctahedral smectites and the structural formula of a partially reduced dioctahedral smectite can be expressed as:



Combining equations (3.4.1-3) and (3.4.1-9), the layer charge can be expressed as a function of the amount m of reduced Fe(II) produced:

$$\omega = \omega_0 + p = \omega_0 + \frac{m}{1 + K_0 \cdot \frac{m}{m_{\text{tot}}}} \quad (3.4.1-12)$$

Thus, p , n_i and so ω can be calculated as a function of m and m_{tot} , if K_0 is known. Drits and Manceau [63] calculated the variation of the layer charge by varying K_0 for various clay samples (table 1) in order to fit available experimental data (e.g. figure 17). Because there is no apparent correlation between values of K_0 and the total Fe content, they introduced another parameter by normalizing the K_0 value by the CEC of the fully oxidized sample:

$$K_r = \frac{K_0}{\omega_0} \quad (3.4.1-13)$$

The calculated K_r values allowed them to establish an empirical quasi-linear relationship between m_{tot} and K_r valid only for beidellites and nontronites:

$$K_r = 9.32 - 1.06m_{\text{tot}} + 0.02m_{\text{tot}}^2 \quad (3.4.1-14)$$

Table 1: CEC (ω_0), total iron content, K_0 and K_r values for various smectite samples according to the model of Drits and Manceau [63]. Values in brackets are calculated values after structural formula and CEC corrections (see text in section 2.2).

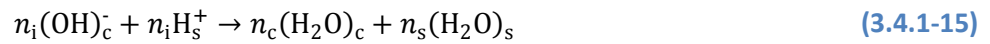
Clay	ω_0 (mmol $_c$ ·g $^{-1}$)	Total Fe (mmol·g $^{-1}$)	K_0	K_r (g·mmol $_c$ $^{-1}$)
GAN ^a	1.046 (1.10)	4.201 (4.39)	5.5(5.36)	5.26 (4.9 ^c)
SWA-1 ^b	0.806 (1.00)	3.545 (3.34)	4.73(3.2)	5.83 (3.2)
NZB ^a	0.799 (0.90)	1.502 (1.70)	6.25(6.86)	7.81 (7.6)
CZB ^a	0.496 (0.57)	1.257 (1.44)	3.93(4.3)	8 (7.5)
UPM ^a	0.876 (0.94)	0.539 (0.56)	0.32(0.34)	0.37 (0.37)

^a Experimental data from Stucki *et al.* [3]

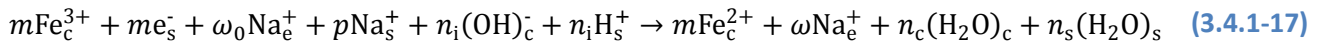
^b Experimental data from Lear & Stucki [190]

^c This value is very dependent on the considered reduction range for data fitting

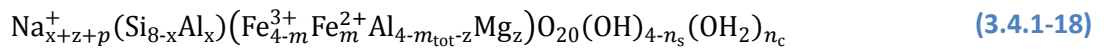
Experimental infra-red spectra demonstrated that some of the H₂O formed by H⁺ adsorption may remain as part of the smectite structure [27-29], thus contradicting one hypothesis of Drits and Manceau's model. This phenomenon seems to take more and more importance as soon as level of reduction increases. Stucki proposed to introduce this mechanism in the overall reaction stoichiometry according to [50]:



$$n_i = n_c + n_s \quad (3.4.1-16)$$



Since compensation of the increased negative charge occurs when H⁺ is adsorbed, whether or not subsequent dehydroxylation occurs, the equation relating n_i to total layer charge ω and extent of reduction m (equations (3.4.1-8) and (3.4.1-10)) are still valid for this revised mechanism. However, this refined mechanism introduces additional structural considerations that should strongly influence the progression of the mechanism and fate of the CEC at high level of reduction. Structural formula of reduced nontronite (3.4.1-11) also changes:

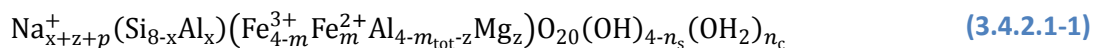


3.4.2. Model limitation

3.4.2.1. Side mechanisms for increasing charge compensation in the TOT layer

During the reduction in high Fe-bearing *trans-vacant* (tv) clays (specifically nontronites), migration of iron atoms occurs within the octahedral sheet [34]. P-EXAFS and XRD experiments on a fully reduced nontronite showed that, part of octahedral iron migrates from cis- to trans-dihydroxyde sites upon reduction, creating trioctahedral domains and holes in the octahedral layer [34]. As an example, up to 28% of octahedral Fe was present in trioctahedral domains in the fully reduced Garfield Nontronite (GAN). For a given octahedral site, the model developed for this particular phenomenon involves removal of both OH groups, and subsequent migration of the two OH sharing

cations in opposite direction, toward the nearest neighboring *tv* site. Lacunas are created, in the former position of migrating cations, and part of the oxygen atoms present at the border of these holes becomes under-saturated. Thus, it was suggested that H^+ might adsorb on these particular oxygen atoms, leading to the generation of additional OH groups.



Although this mechanism is consistent with the proposed mechanism of iron reduction, it does not take into account the potential charge compensation induced by the latter suggested H^+ sorption (on lacunas border), a phenomenon assumed to occur only at reduction levels above 50% of total Fe [34]. However, no experimental data was given to define clearly this limit. Actually, on a local scale, the dehydroxylation process associated to the reduction of a single octahedral *cis*-Fe(III) site should also imply the migration of the OH-sharing neighbouring cation. Experimental data do not allow to discriminate whether only Fe(II) atoms can migrate, or if other atoms than Fe(II) (*i.e.* Mg(II), Fe(III) or Al(III)) can migrate too. If the second case is possible, the reduction of a single Fe associated with this process would induce the loss of more than one OH group (*e.g.* $n_i > m$). This would lead to an over-compensation of the increased negative layer charge due to Fe reduction, and thus a decrease of the CEC ($p < 0$). Equations (3.4.1-9) and (3.4.1-10) consider that reduction of iron is strictly compensated by the increase of CEC and/or the loss of structural OH groups ($m = p + n_i$ with $p \geq 0$ and $n_i \geq 0$). Thus, these equations cannot be applied to the previously described situation where loss of OH groups could exceed the number of reduced iron sites leading to a decrease of CEC. As the dehydroxylation process is not taken into account, Drits and Manceau's model should therefore only be applied on reduction domains where this phenomenon doesn't occur. Together with the problem of Fe structural site migration occurrence, this cast some doubt on the significance of K_0 and K_r parameters reported in table 1.

3.4.2.2. Data uncertainties and necessary corrections

The previously described models are based on experimental evidences from studies on several types of smectite [3, 190]. The experiments consisted in CEC measurements of 5 smectites (GAN, CZB, NZB, UPM and SWa-1) at different structural iron reduction levels. All calculations related to these models derive from the ideal structural formulas determined for the various samples, and were calibrated on experimental data.

Table 2 presents unit cell formulas that can be found in the literature for the reference clays used for models calibration. Even if those clays are identified as reference samples, variability can be observed in the published structural formula. This might be imparted to a natural variability in their composition or to different procedures of purification and characterization. Furthermore, determined unit cell formulas are ideal and represent a mean composition of the studied samples.

The structures that served as basis of the models discussed in the present paper are marked with an asterisk. Other indicated formulas come from earlier and more recent studies on clays from the same sources. SWy-2 structure is also indicated as this reference clay is very similar to UPM (Upton Montmorillonite). Actually, the term Wyoming Bentonite (or often Wyoming Smectite) refers to clay present in several geological units [206], but presenting similar composition [207] and interestingly UPM comes from Upton, Wyoming. So far, UPM is unavailable, and SWy-2 has been more widely used in studies on clays, especially concerning structural iron redox properties [29, 58, 208].

Hence, as UPM can be classified as a Wyoming Smectite, results obtained in the corresponding studies can be conveniently compared. Concerning the sample used in models calibration, authors indicated that the reported unit-cell formulas were calculated using the same weight percentages for Si, Al, and Mg that were obtained in earlier studies [209-210]; but the values for exchangeable Na^+ , Fe^{2+} , and total Fe were revised according to the results obtained from improved methods for Fe^{2+} and total Fe analysis [10-11]. One can notice that in the initial publications, no corrections were made on indicated structural parameters with regard to given unit cell formula [3, 190]. For a given clay, discrepancies are observed between calculated and published structural parameters (table 3) and error bands are not given. The differences in reported structural formula for a given clay highlights the importance of providing sufficient characterisation of clay samples to facilitate further interpretation of experimental data, modelling and inter-comparison between studies.

Table 2: Unit cell formulas from various studies on the reference clays used for models calibration

Clay	Unit-cell formula (per $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$)	CEC (mmolc/g)	m_{tot} (mmole-Fe/g)	Ref.
GAN	$\text{Na}_{1.01}(\text{Si}_{6.84}\text{Al}_{1.05}\text{Fe}_{0.11})(\text{Fe}_{3.96}\text{Mg}_{0.04})$	1.17	4.73	[16]
GAN	$\text{Na}_{1.09}(\text{Si}_{7.09}\text{Al}_{0.91})(\text{Al}_{0.16}\text{Fe}_{3.81}\text{Mg}_{0.09})$	1.30	4.53	[210]
GAN*	$\text{Na}_{0.70}(\text{Si}_{7.12}\text{Al}_{0.88})(\text{Al}_{0.19}\text{Fe}_{3.73}\text{Mg}_{0.11})$	1.10	4.39	[3]
GAN	$\text{Na}_{0.94}(\text{Si}_{6.93}\text{Al}_{1.07})(\text{Al}_{3.97}\text{Fe}_{0.01}\text{Ti}_{0.01})$	1.13	4.64	[19]
GAN	$\text{Na}_{1.04}(\text{Si}_{6.89}\text{Al}_{0.11})(\text{Al}_{0.30}\text{Fe}_{3.65}\text{Mg}_{0.08})$	1.22	4.30	[211]
GAN	$\text{Na}_{0.94}(\text{Si}_{7.20}\text{Al}_{0.59}\text{Fe}_{0.21})(\text{Al}_{0.49}\text{Fe}_{3.39}\text{Mg}_{0.11})$	1.11	4.26	[212]
GAN	$\text{Na}_{0.89}(\text{Si}_{7.08}\text{Al}_{0.83}\text{Fe}_{0.09})(\text{Fe}_{3.85}\text{Mg}_{0.21}\text{Ti}_{0.01})$	1.04	4.51	[15] [§]
GAN	$\text{Na}_{0.81}(\text{Si}_{7.22}\text{Al}_{0.78})(\text{Al}_{0.32}\text{Fe}_{3.65}\text{Mg}_{0.04})$	0.96	4.33	[35]
GAN	$\text{Na}_{1.07}(\text{Si}_{7.03}\text{Al}_{0.97})(\text{Al}_{0.23}\text{Fe}_{3.71}\text{Mg}_{0.03})$	1.26	4.36	[213]
GAN	$\text{Na}_{1.07}(\text{Si}_{7.02}\text{Al}_{0.88}\text{Fe}_{0.11})(\text{Al}_{0.34}\text{Fe}_{3.61}\text{Mg}_{0.03})$	1.26	4.38	[38]
CZB	$\text{Na}_{0.69}(\text{Si}_{7.00}\text{Al}_{1.00})(\text{Al}_{2.63}\text{Fe}_{1.17}\text{Mg}_{0.46})$	0.89	1.51	[209]
CZB*	$\text{Na}_{0.44}(\text{Si}_{7.04}\text{Al}_{0.96})(\text{Al}_{2.69}\text{Fe}_{1.10}\text{Mg}_{0.47})$	0.57	1.44	[3]
NZB	$\text{Na}_{0.74}(\text{Si}_{7.32}\text{Al}_{0.68})(\text{Al}_{2.22}\text{Fe}_{1.42}\text{Mg}_{0.51})$	0.97	1.82	[209]
NZB*	$\text{Na}_{0.70}(\text{Si}_{7.37}\text{Al}_{0.63})(\text{Al}_{2.29}\text{Fe}_{1.32}\text{Mg}_{0.51})$	0.90	1.70	[3]
UPM	$\text{Na}_{0.75}(\text{Si}_{7.82}\text{Al}_{0.18})(\text{Al}_{3.06}\text{Fe}_{0.32}\text{Mg}_{0.65})$	1.01	0.4	[207]
Wyomin	$\text{Na}_{0.90}(\text{Si}_{7.69}\text{Al}_{0.31})(\text{Al}_{3.07}\text{Fe}_{0.41}\text{Mg}_{0.51})$	1.20	0.48	[214]
UPM*	$\text{Na}_{0.70}(\text{Si}_{7.97}\text{Al}_{0.03})(\text{Al}_{2.99}\text{Fe}_{0.43}\text{Mg}_{0.52})$	0.94	0.56	[3]
SWy-2	$\text{Na}_{0.70}(\text{Si}_{7.74}\text{Al}_{0.26})(\text{Al}_{3.06}\text{Fe}_{0.45}\text{Mg}_{0.48})$	0.99	0.60	[215]
SWa-1	$\text{Na}_{0.98}(\text{Si}_{7.25}\text{Al}_{0.75})(\text{Al}_{0.85}\text{Fe}_{2.75}\text{Mg}_{0.33})$	1.23	3.45	[216]
SWa-1*	$\text{Na}_{0.81}(\text{Si}_{7.30}\text{Al}_{0.70})(\text{Al}_{1.06}\text{Fe}_{2.73}\text{Mg}_{0.26})$	0.99	3.34	[16]
SWa-1	$\text{Na}_{0.87}(\text{Si}_{7.38}\text{Al}_{0.62})(\text{Al}_{1.08}\text{Fe}_{2.88}\text{Mg}_{0.23})$	1.07	3.28	[35]
SWa-1	$\text{Na}_{0.95}(\text{Si}_{7.40}\text{Al}_{0.60})(\text{Al}_{1.10}\text{Fe}_{2.61}\text{Mg}_{0.25})$	1.17	3.20	[213]
SWa-1	$\text{Na}_{0.94}(\text{Si}_{7.42}\text{Al}_{0.58})(\text{Al}_{1.03}\text{Fe}_{2.70}\text{Mg}_{0.27})$	1.16	3.32	[38]

[§] Published structural formula was erroneous and has been corrected in the present study.

*Structures that served as basis of the models discussed in the present study

Table 3: Discrepancies between clays parameters calculated from structural formulas and experimental values for sample GAN, UPM, CZB NZB reported by Stucki et al. [3].

Parameter	ω_0 (mmol \cdot c \cdot g $^{-1}$)	m_{Fe} (mmol-Fe \cdot g $^{-1}$)	m_{Al} (mmol-Al \cdot g $^{-1}$)	m_{Si} (mmol-Si \cdot g $^{-1}$)
GAN				
Calculated	1.10	4.39	1.26	8.39
Published	1.05	4.20	1.26	8.34
Shift	-4.5%	-4.4%	-0.1%	-0.6%
UPM				
Calculated	0.84	0.56	4.05	10.69
Published	0.88	0.54	4.36	10.52
Shift	-6.7%	-4.3%	7.6%	-1.6%
CZB				
Calculated	0.57	1.44	4.76	9.18
Published	0.50	1.26	4.71	9.09
Shift	-13.5%	-12.6%	-0.9%	-0.9%
NZB				
Calculated	0.90	1.70	3.77	9.50
Published	0.80	1.50	3.72	9.40
Shift	-11.5%	-11.5%	-1.1%	-1%

Obviously, published CEC and m_{tot} values correspond to experimental data obtained on purified samples [3], while reported m_{Si} and m_{Al} values might corresponds to previous characterizations [209]. However, reported formulas for each smectite are not consistent with reported parameters of interest for the calculation (CEC and m_{tot}). Interestingly, for each individual samples, and regarding these two parameters, the discrepancy between calculated and measured values is of the same order: -4.5% for GAN, \sim -5.5% for UPM, \sim -13% for CZB and -11.5% for NZB. This means that, in each case, the CEC/ m_{tot} ratio remains the same. Apparently, the material studied in these two studies might be the same, and the lower experimental values reported in the second one might be imparted to an insufficient estimation of water or impurity content in the samples. In later common publication from these authors [4], they even directly refer to the first characterization [209] when they deal with the same samples. Models of CEC variations as a function of reduction level are normalized to a smectite structural formula and model parameters are expressed as quantities of charge or cation per weight of dry material. Accessory phases that might be present in the studied material and which are not impeding the redox processes (mainly water, quartz, kaolinite, micas) should not be counted in the calculation of these parameters. Therefore, it seems appropriate to use the published unit cell formula [3] for calculating the parameters of each clays, and correcting experimental data reported for each sample using the previously identified factor (i.e. +4.7% for GAN, +5.9% for UPM, +15.1% for CZB and +13% for NZB). For the sample SWa-1 studied by Lear & Stucki [190], characterization is even less consistent. The unit-cell formula reported in this paper is the one from Goodman [16] (table 2). Parameters calculated on the basis of this structure give a ω_0 of 1.03 mmolc/g and a m_{tot} of 3.33 mmole-Fe/g, while reported parameters are respectively 0.81 mmolc/g (-19.1%) and 3.55 mmole-Fe/g (+6.2%) [190]. Such discrepancies between these two parameters make it impossible to trigger the same conclusion as for the previous samples. At least, one can notice that the reported m_{tot} is quite high compared to values published in previous and more recent characterisations [16, 35, 38, 216] while the reported ω_0 value is significantly lower. Therefore, for the data collected in this sample by Lear & Stucki [190], individual correction factors are used for each parameters: -5.9% for m_{tot} and +23.6% for ω_0 . Above mentioned corrections on the experimental data change slightly (e.g. GAN)

to strongly (e.g. SWa-1) the values of K_r determined by Drits and Manceau [63] (table 1), thus invalidating the K_r vs. m_{rel} empirical relationship given in equation (3.4.1-14). In the experimental study from Stucki and co-workers [3], the trend that was already suggested for ω vs. m was not only consisting in a curvilinear increase of ω , but was also showing a further decrease at a certain stage of reduction, at least for one sample (GAN). As explained in section above, the model from Drits and Manceau cannot reproduce such decrease of CEC with increasing reduction level. Consequently, K_r parameter for GAN sample largely depends on the reduction level range that is considered for data fitting, thus invalidating again the K_r vs. m_{rel} empirical relationship given in equation (3.4.1-14). At most, this K_r modelling and fitting approach allows discriminating two groups of smectites: (i) montmorillonite(s) with very low K_r value and quasi compensation of structural charge change by CEC variation and (ii) beidellites and nontronites with high K_r values and large contribution of dehydroxylation for charge compensation. However, the assumptions presented in these studies [3, 63, 190] are only supported by "best fitting" of an empirical model to experimental data. The principle of the later and more elaborated model from [63] can be summarized according to the following statements:

- (1) CEC increase and dehydroxylation through uptake of protons are the competing mechanisms allowing compensation of the increased negative charge induced by Fe_{str} reduction;
- (2) for a given clay, the prevalence of one compensating mechanism over the other one depends on the reduction state of the Fe_{str} and CEC increase being initially the major compensating process;
- (3) the point where this prevalence is reversed depends on the octahedral configuration (*cis* vs. *trans vacant*), the total iron content (m_{tot}) and the initial CEC (ω_0) of the clay.

The recently growing number of studies on Fe_{str} redox changes on the other structural characteristics enables a wider understanding of the calibration data. The increasing set of data gathered by various techniques (using kinetic probes [6-8, 62], electrochemical setup [37, 45] and spectroscopy: IR [27-29], Mössbauer [37, 45, 58, 217] or optical reflectance [39]) suggests that additional parameters should be used to enhance the applicability of empirical models (such as Fe/Al/Mg ratio, localisation of excess charge, presence and share of tetrahedral iron, and relative extent of reduction). This is addressed below through a reassessment of the calibration data.

3.5. Materials and methods

3.5.1. Chemicals

All solutions for reduction procedure and CEC measurements were prepared with ultra-pure water (Milli-Q 18 M Ω), boiled during 1 hour and cooled under N₂ flux overnight prior to its introduction in a N₂ atmosphere glove-box (Jacomex GP, [O₂] < 1 ppm). Dissolution of analytical grade salts was carried out inside the glove-box at 25°C. Only the solutions used in acidic digestion were prepared and used out of the glove-box. A complete list of chemicals used in this study is given in supporting information.

3.5.2. Solid samples

3.5.2.1. Clay material preparation procedure

Australian (NAu-1 and NAu-2) and German (NG-1) nontronites were obtained from the Source Clay Repository (Columbia, Missouri). NAu-1 and NAu-2 samples were first roughly powdered in an agate mortar by hand, and then mechanically in an agate bowl. NG-1 samples were already supplied in the form of a sand containing approx. 2.5%wt of clay. Each sample was fractionated to $< 2\mu\text{m}$ and air dried prior to use. Purification and fractionation has been carried out by elutriation technique ([218]). For NG-1, a significant quantity of magnetic oxides was removed with a magnetic bar, according to a previously described method [219]. No other pre-treatment has been applied on the resulting fine fraction.

3.5.2.2. Initial material characterisation

Clay content and iron impurities of the initial NAu-1 and NAu-2 samples were assessed by X-ray diffraction (XRD) and Mössbauer spectrometry. For NG-1, only Mössbauer spectra were recorded. XRD diagrams were performed on a Siemens D5000 diffractometer with variable slits, a cobalt anticathode and equipped with a diffracted beam monochromator. Diagrams were acquired from 3° to $36^\circ 2\theta$ with a rotation speed of $0.05^\circ 2\theta$ per second. The Mössbauer spectra were recorded at 77 K using a constant acceleration spectrometer and a ^{57}Co source diffusing into a Rh matrix. Velocity calibrations were carried out using $\alpha\text{-Fe}$ foil at room temperature (RT, 295 K). The hyperfine parameters were refined using a least-squared fitting procedure using a discrete number of independent quadrupolar doublets of Lorentzian lines. All isomer shifts are reported relative to the $\alpha\text{-Fe}$ spectrum obtained at RT.

3.5.2.3. Clay reduction procedure

Reduced clay minerals were prepared by a modified citrate-bicarbonate-dithionite (CBD) method [56]. In the present study, all the reduction procedures were carried out under anoxic conditions (N_2 atmosphere, $[\text{O}_2] < 2\text{ppm}$), in a glove box containing a centrifuge and an oven, hence simplifying the apparatus described in [56]. Clay reductions were carried out in 50 mL centrifuge tubes, by first suspending $\sim 300\text{mg}$ of clay in 40 mL citrate bicarbonate buffer (ratio 2:1 ratio of 1.2M citrate and 1M bicarbonate solution, same proportion as [220]), at room temperature. After 1 h mixing on a rotating disc, varying amounts of sodium dithionite were added (1 to 3 times the mass of clay) under continuous stirring. In order to obtain various reduction levels, along with changing the amount of initial dithionite, different reaction times were also tried out (from 1 h to 4 days). Reaction was stopped by centrifugation, collection of the solid part, and subsequently washing it 3 times with 5mM NaCl and 1 time with pure water (1 h mixing followed by centrifugation). Resulting solid was air-dried in the glove-box (in the oven, 12 h at 70°C and 12 h at 110°C).

3.5.2.4. Iron speciation

Structural iron speciation was measured with a modified 1,10-phenanthroline method [10-11, 13], out of the glove box, in a dark room under red lights. Briefly, 15 mL of a solution containing HF (48%), H_2SO_4 (10%), 1,10-phenanthroline (10%) (in the volumetric ratio 1:12:2) was used to digest the samples ($\sim 20\text{-}25\text{ mg}$) of clay minerals. Weighted amounts of Mohr salt were used as Fe standard.

Weighted amounts of ferric alun were used as control samples for Fe^{2+} and total Fe analysis. Digestion proceeded at 100°C for 30 min, in 50 mL PS tubes heated by a DigiPREP MS (SCP Science). Reaction was stopped by adding 10 mL $\text{B}(\text{OH})_3$ (10%), and resulting digestates were diluted to 100 mL with deionised water. For Fe(II) assay, 10 mL aliquotes of were reacted for 1 h with 100 mL citrate solution, in a dark room. For total Fe assay, 10 mL aliquotes of were reacted overnight with 100 mL of a solution containing citrate and hydroxyl ammonium (to reduce of all Fe^{3+} to Fe^{2+} [13]). Fe(II) concentrations were measured directly by colorimetry, at 510 nm, using a 50 Scan UV-Vis spectrometer (VARIAN). Total Fe was also measured in digestates by ICP-AES. All assays were conducted in triplicate. Since all these operations were carried out of the glove box, care was taken to prevent re-oxidation of reduced clays by atmospheric O_2 . Firstly, samples were weighted-out in the glove box, directly in the digestion tubes. Then, in order to keep iron speciation, two alternative procedures were compared, by introducing the concentrated H_2SO_4 solution either before or after taking the samples out of the glove-box in hermetically vials. Experiments showed that with a sufficiently short time lapse (< 5 min) between these two last operations (taking sample out and then addition of acid), iron speciation was conserved.

3.5.2.5. CEC measurements

CEC was measured by hexaminecobalt(III) chloride method (adapted from [221]), inside the glove box for reduced samples and outside the glove box for initial samples. Again, all assays were conducted in triplicate. Practically, ~ 50 mg of clay samples was weighted in a 15 mL centrifuge tube, then ~ 10 -12 mL of 15 mM hexaminecobalt(III) chloride were added and the suspension was mixed on a rotating disc during 30 min to 1 day. At the end of reaction time the suspension was centrifuged and the supernatant collected for analysis. Special attention was taken concerning the way to compute the CEC from the supernatant analysis. When practiced on fully oxidised (*e.g.* initial) samples, CEC can be deduced by two crossed analyses. On one hand, it can be first calculated from the amount of hexaminecobalt(III) that disappeared from the solution (adsorbed on the clay), which is directly measured by spectrophotometry at 475nm. On the other hand, analysis of the major cations present in the supernatant (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} ...) indicates also the relative populations of desorbed exchangeable cations. Then, summing these populations gives the whole CEC of the clay. With fully oxidised clays, the values of CEC determined by the two methods are usually in very good agreement. Sometimes, values determined with major cations analysis slightly exceed those calculated from colorimetric measurements, indicating the presence of additional salts in the samples. Leaching test shall correct the difference. When conducted on reduced samples, even at very low level ($< 1\%$ reduction), the values deduced from spectrophotometry strongly exceed that determined from major cations analysis. The difference between the two values increases with extent of reduction and contact time. Actually, Fe(II) present in the clay reduces the Co(III) present in the hexaminecobalt complex. This results in (i) an additional loss of colour and (ii) the presence of measurable NH_4^+ concentrations in solution. In this case, spectrophotometry results lead to strongly overestimated CEC, and measurements can suggest values 2 to 4 times higher than the real CEC value. Anyway, experiments showed that, compared to the reduction reaction, the exchange reaction is much faster, complete and is usually over in less than 30 min. Hence, relying only on the CEC value determined by major cations analysis is still convenient. In previous similar studies [3, 222], CEC was determined by measuring the Na^+ (and other major cations) concentration in the complete dissolution extract obtained for iron assays. This latter method is less accurate than the one using hexaminecobalt(III) chloride, due to dilution and matrix complexity effect on the measurement. Still, this method

was used on a limited number of samples in order to re-assess the measurements obtained with hexaminecobalt(III) chloride. Analysis of the major cations was carried out by HPLC coupled with conductometry, on an 881 Compact IC PRO (Metrohm), with a Metrosep C4 – 250/4.0 column. In the following, only CEC values (and used technique) will be presented.

Leaching experiments were conducted along with CEC measurements to check for the presence of Na, K, Ca and Mg salts in the samples. The procedure was the same as for CEC measurements except that pure water was used instead of hexaminecobalt(III) chloride solution.

3.5.2.6. *Water content estimation*

CEC and iron contents are expressed in term of quantity (meq or mmole of charge) per mass (gram) of dry purified material. As clay minerals are hygroscopic, the quantity of water present in the analysed samples has to be therefore deduced from whole sample mass in order to get self consistent and homogeneous data. Moreover, for a given clay, water content might change, depending on the CEC, the type of exchangeable cations, and the reduction level. Consequently, the water content cannot be taken as a constant value even for a single clay sample. Various methods were used in order to estimate the water content in the samples. For non-reduced samples water content was systematically measured by drying weighted amount of samples at 150°C for two days. Recording loss of water during drying, or subsequent uptake of water in ambient air during 2 more days indicated the water content of the sample, respectively before or after drying-cooling procedure. Usually, humidity control batches were prepared at the same time than weighting samples for chemical analysis, as initial samples quantities were sufficient. For reduced samples, solid samples were collected after 1 day of drying (12h 70°C, 12h 110°C) in the glove box. Estimating the water content the same way as on oxidised samples needed to expose reduced samples for at least 2 more days to the glove-box atmosphere (for over-drying at 150°C and subsequent uptake of water at room temperature). Even if the glove-box atmosphere is controlled, traces of oxygen (< 2ppm) are present. In order to shorten exposure time to controlled atmosphere, and avoid systematic additional uncertainties induced by potential re-oxidation of samples by trace O₂ during drying, water content of reduced samples wasn't systematically measured. Actually, for non-over-dried reduced samples, water content was indirectly estimated by comparison with results obtained with analogous samples (same clay at equivalent reduction level) which water content was estimated with more precision. Finally, each sample was weighted at the same time for both CEC and iron assay measurements. Doing so, the same value of water content could be used with both analyses.

3.5.2.7. *Clay dissolution during reduction*

Complementary analyses were carried out in order to refine the structural parameters determined in our experiments. Si, Al and Fe concentrations in the supernatant were analysed after reduction by inductively coupled plasma mass spectrometry ICP/MS after ultra-centrifugation (5–30 kDa, Vivaspin6) and acidification (pH < 2) in HNO₃, in order to evaluate the extent of clay dissolution that occurs during the CBD treatment [217, 223]. These assays were carried out on supernatant obtained after the reduction step, on supernatants from the subsequent washing steps, as well as on acid digestion extract from Fe contents assays, for a limited number of experimental points. Desorption of initial exchangeable cations (mainly K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) was also measured after reduction.

3.5.2.8. Uncertainties

Experiments were performed in duplicates or triplicates. Error bands associated to the data are representative of two standard deviations. No error band is given when only a single assay is available (for instance due to accidental loss of a sample).

3.6. Results

3.6.1. Characterisation of initial nontronite samples

3.6.1.1. Mössbauer spectroscopy

Mössbauer spectra recorded at 77 K are displayed on figure 18 for the three natural (oxidized) samples. No magnetic sextet indicative of oxides could be recorded and the signal was thus attributed to clay Fe_{str} only. Mössbauer parameters are given in table 4. Fe_{str} is present only in the Fe(III) redox state. This result is in agreement with data from the literature [16, 35, 45] and with speciation chemical analyses (acidic digestion) made on the initial sample of NAu-1 (~0.54% reduced, actually below detection limits). Data also indicate that a significant quantity of tetrahedral iron (tet-Fe³⁺>5%) is present in both NG-1 and NAu-2, in agreement with previous reports [38],[217]. Quantitative interpretation of Mössbauer spectra isn't straightforward, as calculated contribution depends partly on sample preparation, condition of measurements and fitting procedure [224-225]. This is particularly the case concerning tetrahedral tet-Fe, and the two component commonly used to fit ^{VI}Fe³⁺, as hydration state and identity of interlayer species can strongly influence the amount of determined tet-Fe [226-227]. Therefore, given the present procedure (hydrated samples with various exchangeable cations), present data should only be interpreted qualitatively. This aspect will be further detailed in the discussion section.

Table 4: Mössbauer parameters and doublet structural attributions for the three smectites, NAu-1, NAu-2 and NG-1.

Line color	Hyperfine parameters (mm.s ⁻¹)				Doublet structural attributions
	I.S.	F.W.H.M.	Q.S	Area (%)	
NAu-1					
Red	0.47	0.36	0.24	51 %	Octahedral cis-Fe ³⁺
Blue	0.47	0.35	0.64	49 %	Octahedral cis-Fe ³⁺
NAu-2					
Red	0.46	0.34	0.37	71%	Octahedral cis-Fe ³⁺
Blue	0.54	0.32	1.2	24%	Octahedral trans-Fe ³⁺
Green	0.36	0.28	0.93	5%	Tetrahedral Fe ³⁺
NG-1					
Red	0.47	0.41	0.23	49%	Octahedral cis-Fe ³⁺
Blue	0.46	0.41	0.62	45%	Octahedral cis-Fe ³⁺
Green	0.36	0.32	0.96	6%	Tetrahedral Fe ³⁺

I.S. = isomer shift value relative to that of the α-Fe at 300 K;

F.W.H.M = full width of line at half of its maximum intensity; Q.S. quadrupolar splitting

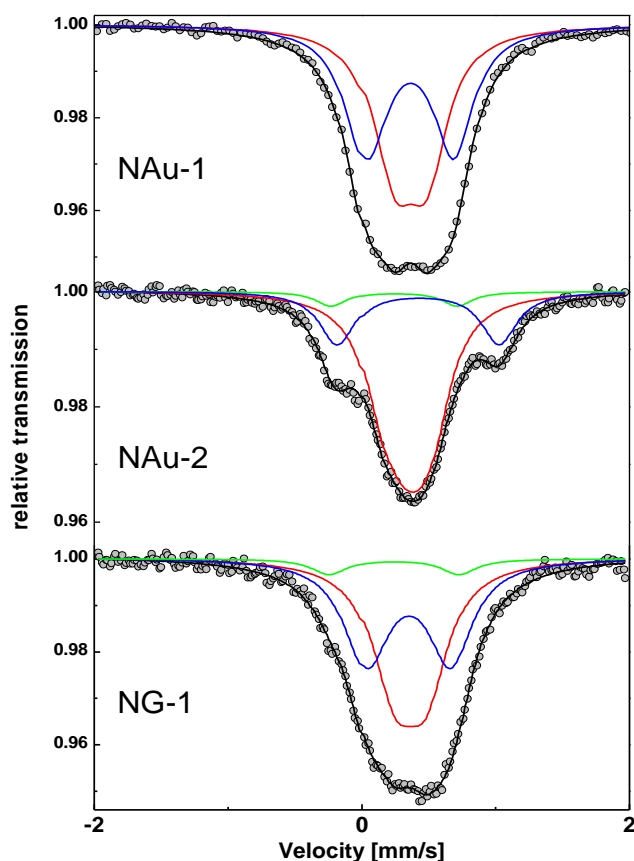


Figure 18: Mossbauer spectra of initial NAu-1, NAu-2 and NG-1 samples at 77 K.

3.6.1.2. CEC and leaching experiments

Prior to initial CEC (ω_0) and leaching measurements, clays were not pre-saturated. They were instead taken as delivered after the elutriation/drying/crushing step. Therefore, these tests should inform on the exchangeable cationic population originally present in the respective samples, on potential presence of salts, and on some effect of the purification procedure.

Table 5: Results of leaching and CEC measurements on the 3 nontronite samples

Clay	Leaching ($\text{mmol}_c\cdot\text{g}^{-1}$)		Cationic population ($\text{mmol}_c\cdot\text{g}^{-1}$)			
			Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^+
NAu-1	0.081 ± 0.00		0.07 ± 0.001	0.01 ± 0.001	0.01 ± 0.000	-
NAu-2	0.071 ± 0.00		0.05 ± 0.000	0.002 ± 0.001	0.012 ± 0.002	0.006 ± 0.001
NG-1	0.250 ± 0.01		0.02 ± 0.001	0.10 ± 0.004	0.08 ± 0.002	0.05 ± 0.002
	CEC ($\text{mmol}_c\cdot\text{g}^{-1}$)		Cationic population* ($\text{mmol}_c\cdot\text{g}^{-1}$)			
	Colorimetry	Σ cations*	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^+
NAu-1	1.13 ± 0.01	1.16 ± 0.07	0.08 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.69 ± 0.04	0.35 ± 0.02
NAu-2	0.79 ± 0.01	0.79 ± 0.08	0.04 ± 0.03	0.01 ± 0.01	0.47 ± 0.02	0.27 ± 0.02
NG-1	0.99 ± 0.01	0.93 ± 0.02	0.01 ± 0.00	0.06 ± 0.01	0.57 ± 0.01	0.30 ± 0.01

*corrected from leaching

No noticeable dissolution/reprecipitation during elutriation/evaporation steps seems to have occurred, as leaching assays fall far below measured CEC for the 3 samples. Comparison of ω_0 (CEC) values obtained from the estimation of sorbed CoHex (Colorimetry) and from summing up extracted

cations (HPLC) yields satisfactory agreement for the 3 samples. The noticeable discrepancy ($0.06 \pm 0.03 \text{ mmolc}\cdot\text{g}^{-1}$) between the two values calculated for NG-1 might be imparted to an omission in the count of major exchangeable cations, presumably, S_r (not measured). Therefore, on the following work, ω_0 value for NG-1 is taken to be equal to $0.99 \pm 0.01 \text{ mmolc}\cdot\text{g}^{-1}$.

3.6.1.3. NAu-1 and NAu-2 structural formula

Clay structural formula for NAu-1 and NAu-2 were calculated based on XRF (table 6), XRD and CEC measurements (table 5) as well as on acidic digestion extract. NAu-2 was found to be pure smectite. For NAu-1, calculation were done assuming that 6% kaolinite is present in the sample, in agreement with XRD analysis (data not shown). CEC and X-ray fluorescence data gathered for NAu-1 and NAu-2 are consistent (table 7). The two methods yield equal Ca^{2+} contents. Mg^{2+} values obtained by XRF are higher, an observation consistent with its presence in both structural and interlayer positions. Interlayer K^+ values determined by CEC measurements are also lower than XRF results, indicating that part of K^+ present as inner sphere complex might be difficult to extract with the hexamine-cobalt method, especially in NAu-1. Due to the employed method, Na^+ content was not assayed by XRF. Therefore, Na^+ content obtained from CEC measurements were used in the determination of structural formula. For Mg^{2+} , structural content has been deduced from the difference between XRF and CEC measurements. For all other cations, values from XRF have been used in the determination of structural formula.

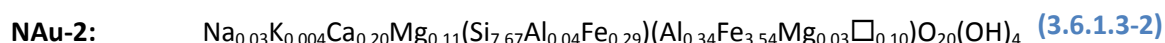
Table 6: Raw XRF results for NAu-1 and NAu-2 samples (in weight %)

Sample	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	Ca _o	K ₂ O	TiO ₂	Fire loss	Σ
NAu-1	41.1	24.1	10.3	0.8	1.5	0.27	0.05	20.9	99.4
NAu-2	48.2	32	2	0.6	1.2	0.06	0	14.8	98.9

Table 7: Refined composition of NAu-1 and NAu-2 nontronites samples indicated as weight %

Sample	According to XRF						According to exchanged cations			
	Si	Fe	Al	Ca	Mg	K	Na	K	Ca	Mg
NAu-1	23.5	22.1	5.50	1.39	0.63	0.13	0.19	0.07	1.39	0.42
NAu-2	25.6	25.5	1.20	0.95	0.40	0.02	0.10	0.01	0.95	0.33

Acidic digestion performed for iron speciation on initial NAu-1 sample yields a value of $22.1\% \pm 1.1\%$ for Fe content and $23.5\% \pm 0.6\%$ for Si content, consistent with XRF data. Since NAu-2 and NG-1 were not available in large enough quantities, acidic digestion was not performed on these samples for iron speciation. However the possible presence of iron oxides impurities ($>2\%$) could be excluded on the basis of Mössbauer spectrometric data. Therefore, initial total structural iron content relies merely on XRF analysis and on iron content at low reduction level for the sample. Initial reduction level was assumed to be 0. Unit-cell formula were then calculated per O_{20}OH_4 groups, as described in [38], by assuming a full occupancy of 8 tetrahedron, an octahedral occupancy close to 4 and a minimal uncompensated charge. Calculated unit cell formulas are respectively:



Formula obtained for NAu-2 is consistent with previous characterization [228], while the NAu-1 sample appears to have slightly lower ($\sim 13\%$) total iron content ($m_{\text{tot}}=3.96\pm 0.2$ mmole/g mmol/g) than previously reported ([228] $m_{\text{tot}}=4.34$ mmol/g). Our value is comparable with a recent report of 3.8 ± 0.4 mmole/g [45]. In NAu-2 formula, the empty square indicates an unoccupied site in the *tv*-dioctahedral framework (against 3.9 occupied sites per structural unit). Therefore, given the low level of tetrahedral substitution, layer charge appears to be equally distributed between octahedral and tetrahedral layers in NAu-2, while it is mostly tetrahedral in NAu-1 and NG-1. Note that, in these formulas, tetrahedral Fe contents were calculated according to EXAFS data [38], which suggest that tetrahedral Fe might be present in all nontronites investigated in the present study with a % m_{tot} equal to: $\sim 1.9\%$, 7.7% and 16% for NAu-1, NAu-2 and NG-1 respectively. As previously indicated, noticeable amount of non-exchangeable K^+ were detected in NAu-1 and NAu-2, representing merely $\sim 50\%$ of total interlayer K^+ , and actually inducing respectively $\sim 2\%$ and $\sim 1\%$ discrepancies between measured ω_b and calculated layer charge. Previous studies have shown that this share of non-exchangeable K^+ actually tends to increase with the reduction level of the clay [229-230]. As non-exchangeable K^+ contents represents a part of the layer charge compensation in both sample, lower than the uncertainty on CEC measurements, its presence will be considered neglected in the rest of this study.

Table 8: Structural parameters for the initial NAu-1 and NAu-2 sample

Sample	Layer Charge ($\text{mmol}_c\cdot\text{g}^{-1}$)	ω_o ($\text{mmol}_c\cdot\text{g}^{-1}$)	Structural Parameters ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)			
			m_{tot}	m_{Si}	m_{Al}	m_{Mg}
NAu-1	1.18	1.16	3.96	8.36	2.04	0.08
NAu-2	0.79	0.79	4.58	9.13	0.45	0.04

For NG-1, for which a limited amount was available, no unit cell formula could be determined in the present study. Hence, results reported for this sample are raw data, and will be compared to unit cells defined in previous work [35, 38, 231]. Actually, regarding CEC, the measured ω_b value (0.99 $\text{mmol}_c\cdot\text{g}^{-1}$) falls between previously calculated 0.84 [35, 231] and 1.16 [38], values indicating that the present sample might either be different from those previously described, or contain large amount of mineral impurity (~ 15 %wt when comparing to value of 1.16).

3.6.2. Clay reactivity to reductive CBD solutions: dissolution versus reduction

The three sample exhibited different behaviour in CBD suspension (table 9), for reduction extents, reduction rates and dissolution. The apparent dependence between extents of reduction and preferential release of iron was previously related to the tetrahedral iron content of the clay, stating that this iron was most preferentially dissolved after reduction [232]. However, NAu-2 sample exhibits dissolution rates similar to those of NG-1 (or even greater according to [233]), although its tetrahedral Fe content is lower than that of NG-1.

Regarding the varying reduction conditions (time vs. amount of reductant), the most reducible sample appears to be NG-1 ($\sim 90\%$ reduction at maximum), followed by NAu-2 ($\sim 58\%$) and NAu-1 ($\sim 47\%$). This result is consistent with previous studies showing that in the same conditions, reduction is more extensive in NAu-2 than in NAu-1 [39, 217], and that NG-1 was the most easily reducible clay amongst commonly studied samples (e.g. GAN or SWa-1) [33, 232]. This trend has been previously

assumed to be related to the increasing tetrahedral content [232], and the present observations tend to corroborate this assumption.

Overall, ~5-6% of the total sample was dissolved during CBD treatment, independent of time and amount of reductant used, in agreement with previous reports on clay dissolution during CB treatment [3, 56, 232-233]. Nevertheless, depending on reduction extent, the dissolution was not found to be necessary homogeneous when structural cationic content were compared to the quantity released by dissolution.

For NAu-1, data suggest a preferential, although weak, release of Fe over Si, rising up to 2% of initial Fe content at medium reduction level. For NAu-2, data suggest the reverse, i.e. a preferential release of Si over Fe until reduction level of at least 30% is reached, as a slight increase (~2%) of structural Fe is observed. Furthermore, lower dissolved Fe compared to Si are observed in the reduction supernatant (up to 2.4% difference). This trend is strongly reversed at higher reduction level. Up to ~14% of initial structural Fe was dissolved at mid reduction level. This observation is well consistent with a previous study on chemically reduced NAu-2, which reported structural Fe to be weakly dissolved below 30% reduction level, and that dissolution of up to 35% of Fe_{str} occurs when 71% reduction level is reached [233].

Concerning NG-1, a progressive preferential release of Fe is also observed when comparing Fe content at 17% and at 93% reduction level, rising up to 14% loss of Fe_{str} . The value of m_{tot} measured at 17% reduction level (5.06 mmol/g) is much higher than previously reported values, which are ranging from 4.4 [35] to 4.52 [38]. Regarding dissolution behaviour of other sample in the present study and in previous report, it is unlikely that Fe_{str} content have greatly changed upon 17% reduction. The present sample might be different from those previously described (mean CEC but higher iron content).

No exchanged Fe (Fe_{exch}) was detected in the CEC measurements on reduced samples. Previous studies reported that part of Fe_{str} dissolved during CBD reduction reabsorbs on clay edges (Fe_{ads}), with amount ranging from 0.06 $\mu\text{mol/g}$ maximum in reduced NAu-2 [233] to 0.122 $\mu\text{mol/g}$ in highly reduced SWa-1 [62]. Such determination actually implies extraction at low pH (<4.25), and relies on the assumption that no Fe_{str} is dissolved during the extraction. In the present experiments, Fe_{ads} content were not determined. As this quantity is reported to represent at most 1-3% of Fe_{str} , Fe_{ads} content is neglected and all Fe measured in acidic digestion extract was assumed to originate from Fe_{str} .

Table 9: Extents of reduction and release of structural Fe and Si for the three nontronites in various reduction conditions, at room temperature

Reduction conditions		^a <i>m</i> Reaction (mmole-Fe ²⁺ ·g ⁻¹)	^a <i>m</i> _{tot} (mmole-Fe·g ⁻¹)*	^a %reduction (i.e. <i>m</i> / <i>m</i> _{tot})*	^a <i>m</i> _{Si} (mmole-Si·g ⁻¹)*	Dissolution (as % initial content)	
^m _{dithionite} ^m _{clay}	time (h)					Si	Fe
NAu-1							
1.73	0.45	0.34 ± 0.02	4.02 ± 0.12	8.5 ± 0.7%			
3.6	48	1.09 ± 0.02	3.97 ± 0.02	27.5 ± 0.4%	8.28 ± 0.22	12.0%	11.9%
4.2	48	1.09 ± 0.31	3.94 ± 0.06	27.8 ± 7.3%	8.36 ± 0.34	11.9%	12.0%
4.9	48	1.15 ± 0.05	3.94 ± 0.04	29.2 ± 1.7%	8.31 ± 0.30	12.2%	12.4%
1.79	90	1.61 ± 0.09	3.91 ± 0.04	41.1 ± 2.8%	8.77 ± 0.03		
2.64	90	1.79 ± 0.03	3.93 ± 0.03	45.6 ± 0.6%			
^c 1.75 (2.89)	^c 90 (48)	1.86 ± 0.05	3.93 ± 0.14	47.6 ± 3%	8.92 ± 0.20		
NAu-2							
0.6	1	0.86 ± 0.02	4.66 ± 0.02	28.4 ± 0.5%	9.03 ± 0.12	5.9%	4.3%
1.3	3	1.16 ± 0.14	4.67 ± 0.06	24.8 ± 2.8%	9.12 ± 0.56	12.9%	10.0%
2.3	3	1.20 ± 0.32	4.71 ± 0.06	25.5 ± 7.0%	9.25 ± 0.10	13.4%	11.0%
1.72	90	2.43 ± 0.05	4.13 ± 0.08	58.7 ± 2.1%	10.32 ± 0.21		
3.19	90	2.33 ± 0.03	4.03 ± 0.05	58.0 ± 0.2%	10.78 ± 0.24		
NG-1							
0.6	1	0.94 ± 0.12	5.06 ± 0.12	18.5 ± 1.9%	8.27 ± 0.20	9.5%	9.9%
1.4	3	2.19 ± 0.06	4.99 ± 0.09	43.9 ± 0.9%	8.43 ± 0.20	13.5%	11.9%
2.3	3	2.53 ± 0.17	4.85 ± 0.17	52.3 ± 4.0%	8.20 ± 0.34	14.3%	20.8%
2.05	89	3.91 ± 0.00	4.40 ± 0.06	88.8 ± 1.7%	9.92 ± 0.37		
2.07	90	4.04 ± 0.13	4.35 ± 0.04	93.0 ± 3.9%	9.86 ± 0.22		

a. Measured by acid digestion on the reduced sample

b. Measured by titration on the reduction supernatant collected after reaction and compared to XRF data on starting samples (for NAu-1 and NAu-2); or compared to structural content estimated at 17% reduction level (for NG-1, assuming that the sample is pure smectite)

c. Bracketed values indicate parameters of a respoke experiment. After a first contact time with CBD, solution was changed and contact time was continued.

3.6.3. CEC versus reduction level

The evolution of the CEC as a function of the reduction level in the three samples is depicted in figure 19. The three clays exhibit similar behaviour upon reduction: after an initial CEC increase, a drop of the CEC is observed at higher reduction level. These results confirms the trend already observed on GAN sample, with a peak of CEC in the domain of reduction [3]. Here, we report for the first time that this drop can result in a CEC value lower for a highly reduced sample than for a completely oxidized sample. CEC of highly reduced NG-1 (~90% reduction level) is 40% lower than the CEC of the initial sample. As Fe_{str} reduction gradually increase divalent octahedral cation content, expected trend should consist in a CEC increase toward a plateau value representative of a strict compensation of the increased negative layer large (CEC increase vs. dehydroxylation). Data at moderate reduction level (>40%) unequivocally indicate the presence of a peak, that the initial increase can be followed by a dramatic drop. This inversion in the trend of CEC change must related to the occurrence of a mechanism other than CEC increase and dehydroxylation. This mechanism is over-compensating the increasing negative layer charge induced by reduction, as CEC starts to decrease at

a certain point. This drop must not be caused by the preferential Fe release as, below mid reduction level, the CEC decrease in NAu-1 and NG-1 is larger than in NAu-2, whereas, loss of iron is much more important in NAu-2 (in relative quantities). As discussed for the case of GAN, the drop must be related to the migration of structural cations which starts at a certain level of reduction, and induce the loss of more than one OH group when one structural Fe^{3+} is reduced.

On the contrary, the decrease in CEC appears to be more limited in the reduction domains where most of the iron loss is observed in both NAu-2 and NG-1 (respectively between 25-58%red.and between 52-90%red., table 9).

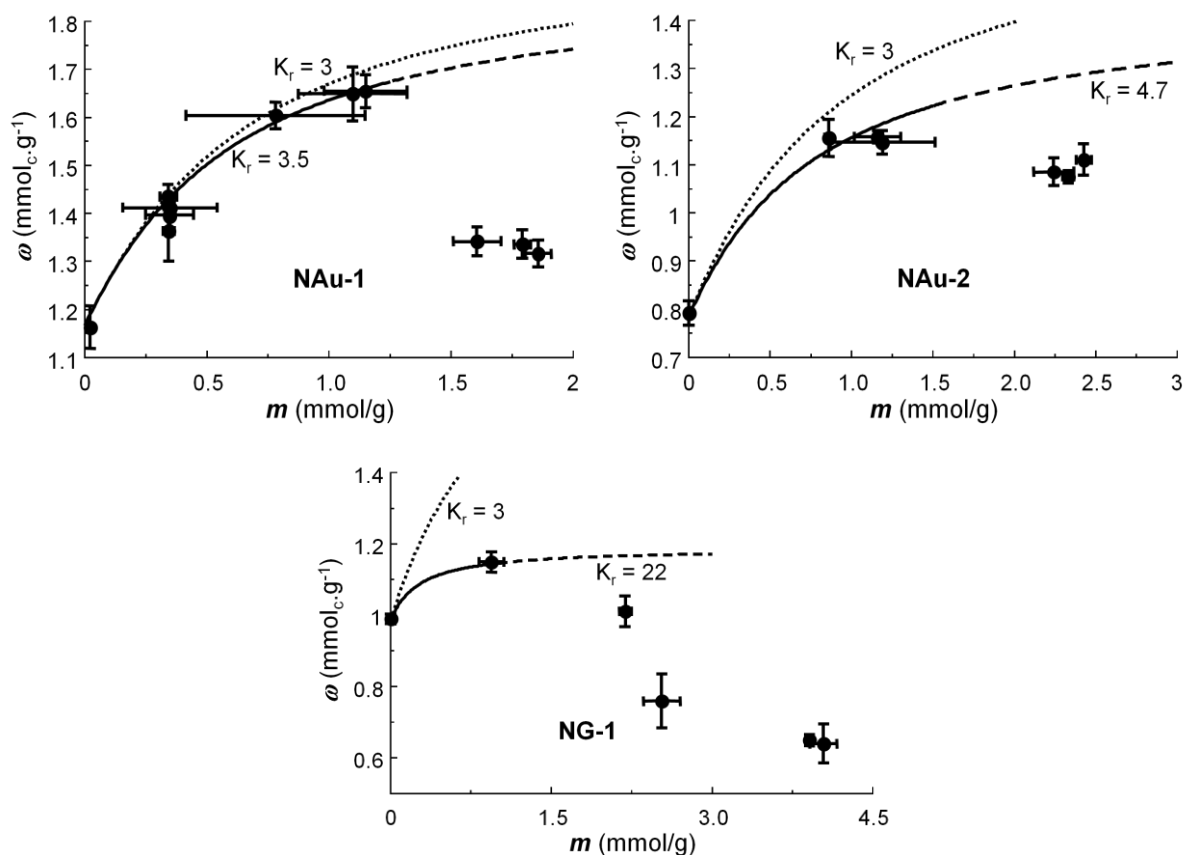


Figure 19: Variation of CEC as a function of the amount of structural Fe(II). Lines represent modeled trends for various values of K_r (discussed below).

3.7. Discussion

3.7.1. A clay reduction model

The growing prevalence of dehydroxylation over CEC increase upon reduction, was linked to the increasing lattice distortion, a distortion related to the increasing ratio of divalent over trivalent Fe content in a dioctahedral domain [63]. Since this approach neglects the remaining structural cation occupancy and the localisation of the excess charge, we suggest that the above phenomena should be linked not only to the ratio of octahedral Fe(II)/Total-Fe content, but also to the whole cationic

population of the dioctahedral domain, namely Al^{3+} , Mg^{2+} and including \square as well ($\square = 4 - \Sigma_{\text{oct}}$; this value can be either positive or negative). Moreover, the fact that m_{tot} value can significantly change upon reduction and that cationic migration appears to be strongly influencing the charge compensating mechanisms above a certain stage of reduction was ignored in previous models, which were not either considering the ratio between octahedral and tetrahedral iron (oct-Fe vs tet-Fe). For four studied nontronites (NAu-1, NAu-2, NG-1, and GAN), this drop can be inferred to start between ~25-30% and 35-40% reduction level, with divalent content falling between ~25 and ~35% of octahedral cations. Data also suggest that m_{tot} does not strongly change below ~30% reduction level.

Since previous model are only applicable on a limited reduction domain (<30% reduction) where CEC is increasing and where relative structural cationic contents can be approximated to be constant, and since little is known concerning the fate of tet-Fe³⁺ upon reduction, we propose that tet-Fe³⁺ is not reactive in the reduction domain explored in the present study. In this idea, equation (3.4.1-8) should be modified according to:

$$\frac{n_i}{p} = K_0 \cdot \frac{m + m_{\text{Mg}} + 3 \cdot m_{\text{lac}}}{m_{\text{Fe-octa}} + m_{\text{Al-octa}} + m_{\text{Mg}} + m_{\text{lac}}} = K_0 \cdot \frac{m_{\text{div}}}{m_{\text{tot-octa}}} = K_0 \cdot m_{\text{rel}} \quad (3.7.1-1)$$

where m_{Mg} , $m_{\text{Al-octa}}$, m_{lac} represent the above mentioned quantities of octahedral magnesium, aluminium and \square (in mmol/g). Thus, the normalized m_{rel} parameter now represents the ratio between the sum of octahedral divalent cation m_{div} over the sum of total octahedral cations $m_{\text{tot-octa}}$. m and $m_{\text{Fe-octa}}$ now represent the quantities of octahedral Fe(II) and total octahedral Fe respectively (assuming that only oct-Fe is reduced).

Since CEC (ω) depends on the iron reduction level, K_0 value should vary as a function of Fe reduction and not constant as assumed previously [63]. K_r may be a constant characteristic of a given clay of given m_{tot} as done in [63], but its value should be obtained by normalizing the value of K_0 by the CEC at a given reduction level following equation (3.7.1-2).

$$K_0 = K_r \cdot \omega \quad (3.7.1-2)$$

$$\omega = \omega_0 + \frac{m}{1 + K_0 \cdot \frac{m_{\text{div}}}{m_{\text{tot}}}} \quad (3.7.1-3)$$

The latter equation can be written as a polynomial function:

$$a\omega^2 + b\omega + c = 0 \quad (3.7.1-4)$$

$$a = K_r \cdot \frac{m_{\text{div}}}{m_{\text{tot}}} \quad (3.7.1-5)$$

$$b = 1 - a\omega_0 \quad (3.7.1-6)$$

$$c = -(m + \omega_0) \quad (3.7.1-7)$$

For a given amount m of structural Fe(II) produced by reduction ($m \neq 0$), the value of the corresponding CEC is given by the major root of the polynomial equation (3.7.1-4):

$$\omega = \frac{\omega_0}{2} - \frac{1}{2a} + \frac{1}{2a} \cdot \sqrt{1 - a(2\omega_0 - a \cdot \omega_0^2 + 4c)} \quad (3.7.1-8)$$

The new normalized parameter m_{rel} actually renders the calculations less dependent on K_r value.

3.7.2. Model verification

Application of the refined model to our experimental data (figure 19) and to previously reported data obtained on nontronites (figure 20) highlights several interesting aspects of the reduction process. Data on SWa-1 and GAN were collected on samples reduced in similar conditions, reaching maximum reduction level of ~56% [3, 190]. First, restricting the validity domain to the initially observed increase of CEC clearly allows discriminating NG-1 from the four other samples. This particular clay is not only the more reducible one, but also exhibits a quicker and more dramatic CEC decrease of on a given reduction domain. Conceptually, the high value of K_r used to fit the unique consistent point (17%red, higher CEC) means that dehydroxylation would be the main charge compensating mechanism when only ~4% reduction is reached. Compared to the other lower values of K_r for the other smectites, this too high K_r rather suggests that the fitted point has already been collected after the CEC peak. This means that the cationic migration must have been started before 17% reduction is reached. The much higher tetrahedral content of NG-1 must clearly be responsible for its particular behaviour toward CBD treatment. Data shows that the preferential Fe release is quite limited below mid reduction level while the CEC drop is quite important, when compared to NAu-2. This means that important presence of tet-Fe is not only enhancing reduction process on overall, but is precisely promoting formation of clusters. Moreover, the weak preferential Fe dissolution observed on this domain suggest that tet-Fe is reduced and remains in the structure, but not necessary in tetrahedral position (as addressed in the next section).

CEC profiles for SWa-1, GAN and NAu-1 exhibit similar trends, with an initial increase of CEC until a maximum value of ~1.7 mmol_c/g is reached. In term of divalent cationic occupancy, the location of the CEC peak is similar for NAu-1 and GAN, i.e. found between 24 and 35% of divalent occupancy (%_{div}). SWa-1 has a the lowest iron content among the nontronites investigated in the present study, and the drop is not observed in the investigated reduction domain (i.e. up to 54%reduction, equivalent to 40%_{div}). These three samples have similar structure: a high initial charge, mainly originating from tetrahedral isomorphous substitution and a negligible tet-Fe content. Upon limited reduction, Fe reduction should have the same consequence on this type of dioctahedral structure, and we therefore propose that the use of a single value of K_r must be convenient. Given model approximations, previous data corrections and error bars, data show that a single K_r value of roughly 3 g.mmmol_c⁻¹ can satisfactory fit the increase of CEC. An “ideal fit” with this value is figured for each data set (figure 19 and figure 20). For NAu-2 and NG-1, the trends suggested by the data strongly deviate from that suggested by the “ideal fit”. These great discrepancies must be related to the higher tet-Fe content of this two clays, as well as other structural features of the sample NAu-2 (discussed in the next section). The lack of data at low reduction level (<10%) for these two samples precludes determining whether the presence of tet-Fe does influence the redox behaviour at those low reduction levels or whether experimental points would indeed fall on the “ideal fit” curve.

The single value of K_r can be theoretically explained by coupling the present approach to the kinematic and thermodynamic aspect of the reduction process in dioctahedral smectites ([49] and refs therein, [52] and refs therein) (object of the next paper).

Table 10: Structural parameters used in the present model

Sample	ω_0 (mmol \cdot c \cdot g $^{-1}$)	Structural Parameters (mmol \cdot g $^{-1}$)				
		m_{tot}	m_{Si}	$m_{\text{Al-octa}}$	m_{Mg}	m_{Iac}
^a NAu-1	1.17	3.88	0.88	0.08	-0.05	-0.04
^a NAu-2	0.79	4.21	0.05	0.04	0.12	0.12
^b NG-1	0.99	4.24	0.48	0.00	0.00	0.00
^c GAN	1.10	4.39	0.22	0.13	-0.02	-0.02
^c SWa-1	1.00	3.34	1.30	0.32	-0.06	-0.06

a. Calculated from own structural formula

b. Calculated from acid digestion on 17% reduced sample, assuming that 16.15% of Fe is tetrahedral

c. Calculated from structural formula from [16]

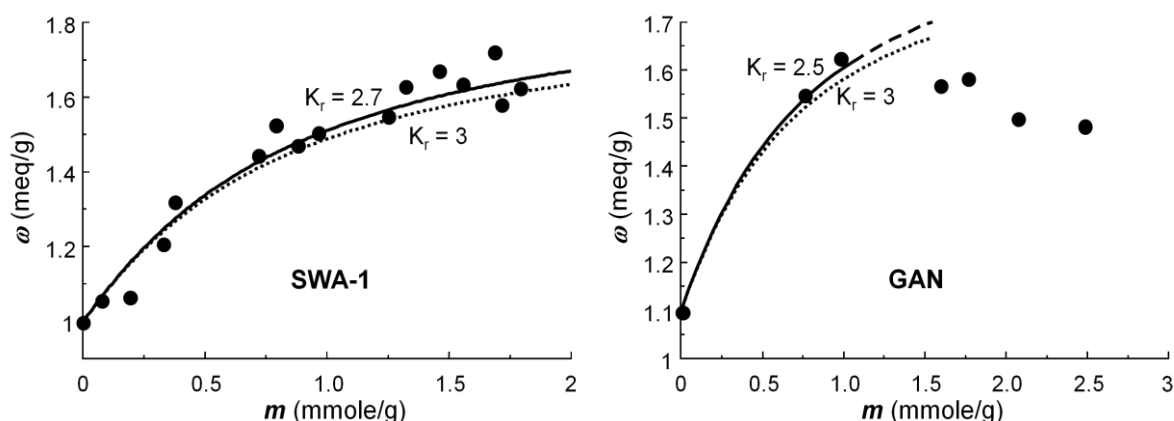


Figure 20: Variation of CEC as a function of the amount of structural Fe(II). Lines represent modelled trends for various values of K_r . Experimental data from Lear & Stucki [190] (SWA-1) and from Stucki *et al.* [3] (GAN).

3.7.3. Structural iron sites versus reduction efficiency

Structural iron exhibits a redox behaviour different from the aqueous Fe(II)/Fe(III) couple. Experiments implying interaction of chemically reduced clays and various kinetic probes [6-8] demonstrated that at least two Fe_{str} redox couple are actually coexisting in the nontronite structure, with different reactivity towards probe ions. A more recent study reports the successful application of electrochemical techniques to tune the redox level on a set of smectite [37, 45]. These experiments implied chronocoulometry (i.e. homogeneous catalysis at fixed potential) for a set of redox probes and allowed to make direct measurements of Fe_{str} redox potential, E_h , as a function of the clay reduction level. The first results obtained on a SWa-1 sample shows that Fe_{str} is characterized by decreasing reduction potentials as reduction progress in the structure, spanning a large range of values (from ~ -0.2 to -0.6 V/SHE at pH 7.5), thus confirming that several redox active Fe couple coexist in the structure and that Fe becomes harder to reduce as the reduction level increases. Moreover, results obtained on the reverse mechanism (re-oxidation of chemically reduced clays) indicate that Fe_{str} is actually spanning a much larger range of electrochemical potential of re-oxidation (from -0.6 to $+0.7$ V/SHE at pH 7.5). An important hysteresis when plotting E_h versus reduction level, resulting from important changes in the Fe_{str} environment is therefore observed. Further redox cycles on the sample induce a mere narrowing of the hysteresis (i.e. the clay becomes a little bit more easy to re-reduce and re-re-oxidise). These findings corroborate spectroscopic observations, showing that reduc-

tion/oxidation cycle with nontronites can cause irreversible alterations of the clay structure [29, 34, 234].

This distribution of various Fe_{str} redox couples in the octahedral sheet can be explained by Crystal Field Theory (CFT) [64, 66]. Actually, slight changes in the octahedral symmetry (especially in the mean Fe-ligand distances and angles) have different effects on the energy levels of the ⁵d orbitals of iron, depending on its valence state (+2/+3). This induces dramatic changes in E_h values of the corresponding redox couple. These changes in symmetry can be related to the varying environment of Fe atoms in the smectite structure: substitution of Mg²⁺ in neighbouring octahedral sites, of Fe/Al in the neighbouring tetrahedral sites, OH-symmetry of the site itself (*cis* vs. *trans*). Furthermore, each individual symmetry evolves upon reduction as more and more Fe(II) is substituting Fe(III), and as coordinations of the site and its neighbours are changing upon dehydroxylation and further migration of cation. Hartree-Fock calculation and Electron Transfer Theory applied to ab-initio determination of charge transfers in mica-like structures also demonstrated that Fe occupying *trans*-sites (M1) form better “electron traps” than Fe in *cis*-sites [235-236]. This means that *trans*-Fe(III) might actually be easier to reduce than *cis*-Fe(III) (higher E_h). All these theoretical considerations enable to understand the coexistence of various Fe couples in the structure, and the evolution of their redox behaviour upon reduction. Unfortunately, there is no spectroscopic method that allows probing individual local structural arrangements for each Fe atoms present in the structure. Mössbauer spectroscopy remains one of the more suitable methods for the investigation of the various Fe sites in the smectite structure but many authors point out the difficulty of a fine interpretation of Mössbauer spectra collected on nontronite clays [15, 224-225, 232, 237-238]. Most of the spectra that have been acquired over the last four decades in clay sciences show very similar features, despite of varying sample preparation, operating condition and fitting philosophy. Nonetheless, the attribution of Mössbauer hyperfine parameters to structural information is still a subject of debate. Theoretically, the octahedral lattice is composed of 1/3 of M1 sites and 2/3 of M2 sites. M2 sites are regularly connected in a honeycomb structure, and M1 sites are isolated. In a dioctahedral framework, 2/3 of the octahedral sites are occupied by cations. In a *tv*-dioctahedral sheet, which is the case of most of the studied nontronites [35, 55], M1 sites are vacants and cations are all located in M2 sites. In a *cv*-dioctahedral sheet, half of the M2 sites are vacant, so that cations are equally distributed between M1 and M2 sites. This is assumed to be the case for most of the montmorillonites [55]. These structural features have been evidenced by electron and X-ray diffraction spectroscopy [35, 239-242].

Mössbauer spectra of oxidised nontronites are usually fitted with two overlapping doublets of nearly equal isomer shifts (IS) and quadrupole splitting (QS) in the ranges ~0.2-0.3 mm.s⁻¹ and ~0.6-0.7 mm.s⁻¹ respectively, which are attributed to oct-Fe³⁺, and often a third doublet with a slightly lower IS, which is attributed to tet-Fe³⁺. Relative area varies between studies, but the calculated parameters for oct-Fe³⁺ are invariably similar, especially Q.S. which values is mostly affected by the fitting procedure [14-17, 19, 33, 211, 224, 226-227, 232, 234, 243-248]. Some studies often report the use of only one doublet representing oct-Fe³⁺ [249], such as in SWa-1 [45] NAu-1 [45, 217] or NG-1 [219]. Such symmetric and singular spectra are quite rare in the literature. This finding must actually result from peculiar experimental conditions or fitting procedure. A fit with two or more doublets is also possible for these spectra. Two doublets fit is usually more convenient for fitting the response attributed to oct-Fe³⁺ as a whole, even though a strong and convincing model for such split in nontronites is still lacking. These two contributions were at first mistakenly attributed to *cis* (lower QS.) vs. *trans* (higher QS) sites [16, 19, 243, 245, 250-251], mainly because determined *cis* vs. *trans* site

area ratio were almost always in the 2/3-1/3 range. This assumption was invalidated by spectroscopic evidences showing that nontronites are mostly *tv* (i.e. ~100% M2) [35, 241], and that relative area must be taken with care as they strongly depend on experimental parameters such as temperature, hydration state, exchangeable cations or fitting procedure. Furthermore, this assumption, can be easily ruled out as this 2/3-1/3 relationship would be convenient for trioctahedral micas, but not for dioctahedral ones (neither *cv* nor *tv*). The split in two doublets have also been tentatively attributed to the effect of tet-Fe [237], but this split is actually observed whether noticeable tet-Fe is present or not. In addition to tetrahedral iron, exchangeable cations have been assumed to exert a sufficient electrostatic effect to account for the second quadrupole doublet [14, 211, 247]. Finally, the split has been related to the varying environment of Fe depending on its octahedral and tetrahedral neighbors ([40, 238] and refs therein), again, based on a comparison of statistical calculations of Fe environments to relative area of the doublets. As this later parameters have to be taken with care, direct application of such approach is not straightforward and not conclusive enough when directly applied to nontronites (e.g. [17]). A generalizable modelling of quadrupolar doublets for oct-Fe³⁺ and of their relative areas have still to be found. For instance, the most largely accepted idea in the literature is that these doublets represent a continuum of M2-Fe³⁺ facing varying environment in the structure (i.e. representing a sum of even more sub-doublets, [40] and refs therein). This also the idea outlined in the present study, doublets calculated for NAu-1 and NG-1 sample are ascribed to M2-Fe³⁺ (table 4).

Compared to NAu-1 and NG-1, the NAu-2 spectrum features a distinct contribution still representative of Fe³⁺, with a slightly higher I.S. (~0.54mm.s⁻¹), but with a much larger Q.S (1.2mm.s⁻¹) than usually observed in nontronites spectra. Previous analyses of this sample agree on the presence of a particular feature, but not on its interpretation. It is often identified as M1-Fe³⁺ [217], or as structural Fe in other position than M1 [58, 252] or simply as octahedral Fe³⁺ [45]. Few earlier studies reported Mössbauer spectra of other natural nontronite samples showing similar feature [238, 253-255] and ascribing it directly to M1-Fe³⁺ (Riverside Nontronite [254]) or to a peculiarity of the sample (Nontronite from Olhon Island, Baikal Lake [238]). Interestingly, an additional number of records also reports the apparition of such doublet in Mössbauer spectra of clay which have been extensively reduced and re-oxidized prior to analysis, such has in NG-1, GAN or SWa-1 [37, 61, 234], while it is absent from spectra of these nontronites in untreated states. This spectral feature has been often explained to be linked of distortion of Fe sites upon redox cycles [234]. As explained earlier, EXAFS studies of reduced and re-oxidized GAN nontronite evidenced that an important part of Fe_{str} migrates from *cis* to *trans* sites upon reduction, and that only a part of this iron migrate back to the initial position upon re-oxidation, resulting in the presence of M1-Fe³⁺ in the re-oxidized structure. To our knowledge, no study has been published on the link between the apparition of doublets with higher Q.S. on spectra of redox cycled nontronites and the Fe *cis* to *trans* migration.

Doublets with such large Q.S. are usually observed in Mössbauer spectra of oxidized natural and synthetic montmorillonites [61, 225, 244-245, 250, 256-264], and very often ascribed to M1-Fe³⁺. One study stated that resolving between M1 and M2 sites in the montmorillonites spectra was impossible [225], arguing that Fe is mainly in M1 site in this type of *cv*-smectites, (M2-Fe³⁺ would be minor), and that the two doublets used to fit oct-Fe³⁺ are representing a continuum of oct-Fe³⁺. Same logic was assumed for nontronites, neglecting the fact that oct-Fe can be either in M1 or M2 sites in the case of montmorillonites. Compared to nontronites, the larger difference between the QS of the two doublets was explained by the much lower Fe content of montmorillonites, so that Fe sites are

more isolated and are facing a larger range of varying environments [225]. This explanation can be ruled out as no spectroscopic data evidences that Fe is mainly in M1 sites in montmorillonites, and because such large difference in Q.S can be observed in Fe-rich nontronite spectra as well. Another study stated that resolving between M1 and M2 sites was impossible, but this actually concern trioctahedral micas where co-existence of Fe^{2+} and Fe^{3+} in both M1 and M2 position render the interpretation of Mössbauer spectra even more difficult [265].

In the present work, we tentatively ascribe the quadrupolar doublet with High Q.S. in NAu-2 spectra ($\sim 1.1\text{-}1.3 \text{ mm.s}^{-1}$) to the presence of M1-Fe^{3+} , in accordance with a previous study on this same sample [217]. This earlier assignment was based on a previous study [254], itself assigning according to a previous work from the same team [266]. These earlier studies were using the same initial assignment assumed for *tv*-nontronites [16, 237]. This assignment concerns in fact the above described doublets with lower Q.S of ~ 0.25 and $\sim 0.65 \text{ mm.s}^{-1}$, which are rather demonstrated to be representative of M2-Fe^{3+} , and it does not concern the doublet with higher Q.S of $\sim 1.2 \text{ mm.s}^{-1}$. The assignment of such doublets to M1-Fe^{3+} must be correct but merit to be supported by stronger literature data. Therefore, the present attribution to M1-Fe^{3+} is based on the following lines: i) such spectral feature is absent from most of the *tv* nontronite spectra (no M1 sites), but is present in many *cv* montmorillonites where M1-Fe^{3+} is more likely to be present; ii) this doublets appears in spectra of redox cycled nontronites, and this must be an additional demonstration of the migration of part of Fe_{str} from M2 to M1 position upon redox cycles; iii) Fe^{3+} with larger Q.S. has been demonstrated to be easier to reduce by several works [37, 58, 217, 223], corroborating ab-initio calculation which suggests that M1-Fe^{3+} might be easier to reduce than M2-Fe^{3+} . Hence, compared to NAu-1, which comes from the same locality, this peculiarity of NAu-2 may be related to differences during its genesis or to some subsequent alterations.

The last component identified in the present spectra of NAu-2 and NG-1 is attributed to tet-Fe, in accordance with reported significant presence of tet-Fe in these samples [35, 38-39, 45, 58, 217, 248, 252]. Although the calculated Q.S. ($\sim 0.9 \text{ mm.s}^{-1}$) is quite high compared to literature data on tet-Fe ($\sim 0.4\text{-}0.7 \text{ mm.s}^{-1}$), the I.S. value is slightly lower compared to oct-Fe in agreement with published data and theoretical calculations [14-16, 226].

The variety of Fe structural sites inferred from Mössbauer spectra recorded on the initial (fully oxidized) sample explains the various behaviour of the sample during CBD reduction. The maximum reduction increasing from NAu-1, NAu-2 to NG-1 samples can be related to the growing tetrahedral content in this sample series. Assuming an initial presence of a significant amount of M1-Fe^{3+} in NAu-2 does not actually greatly enhance the extent of reduction, compared to the much greater extent of reduction reached in NG-1 although the latter initially contains only M2-Fe^{3+} sites and certainly much larger amounts of tet-Fe than NAu-2.

3.7.4. Clay dissolution

Concerning dissolution, no direct correlation can be made between initial tet-Fe content and extent of preferential Fe release. For NAu-1, the weak preferential and progressive Fe release (up to $\sim 2\%$ at mid reduction level) correlates well with its assumed low tet-Fe content ($< 2\%$), but behaviour at higher reduction level has not been investigated in the present work. For NAu-2, data actually suggest an initial weak increase ($+2\%$) of Fe_{str} content below $\sim 25\%$ reduction, followed by an extensive preferential release above mid reduction level. For NG-1 sample, which is assumed to have the

highest tet-Fe content, data suggest that preferential Fe dissolution starts below mid reduction level, but the actual rate of dissolution upon reduction appears to be lower than for Nau-2. Indeed, around mid reduction level (~52%), Fe_{str} loss in NG-1 reaches only ~4%, which is weak compared to ~15% Fe_{str} loss in NAu-2 at equivalent reduction level (~58%). Such extended dissolution is observed in NG-1, but at much higher reduction level (~90%). Furthermore, it remains still lower than the reported 35% Fe_{str} loss observed for NAu-2 above 70% reduction [233]. Thus no obvious relationship between initial tet-Fe content and extent of preferential Fe release can be inferred from these data, as the greatest rate and extent of Fe dissolution would normally be expected in NG-1.

Furthermore, both Fe dissolution and Fe reduction extents seem to be coupled and little is known about the fate of tetrahedral iron upon reduction. The most accepted concept across the literature is that Fe^{2+} ionic radius is too large to fit in tetrahedral sites of smectites, and that this element is preferentially released to solution if it is reduced within the structure [232]. Data demonstrates that increased tet-Fe content promotes higher extent of reduction, but although Fe release increases with reduction extent, this preferential release is not directly correlated with tet-Fe content. The behaviour of tet-Fe upon reduction appears to be more complex than simple reductive dissolution. A part of this iron must actually remain in or associated to the structure upon reduction, and its fate could be explained by three alternative hypothesis.

The first idea would be that the pool of initially dissolved Fe_{str} (preferentially tet-Fe) re-adsorbs on clay edges upon reduction. Once clay edge sites are saturated with Fe_{ads} , the remaining part of dissolved Fe_{str} is lost to solution. This would actually explain the increasing rate of Fe_{str} dissolution inferred from Fe_{aq} concentration in reduction supernatant. $\text{Fe(II)}_{\text{ads}}$ is actually demonstrated to reduce a part of Fe_{str} located on the vicinity of the clay edge [58]. The increased reducibility of tet-Fe bearing clays could be related to the increased presence of Fe_{ads} (coming from tet-Fe dissolution) facilitating the reduction process.

The second alternative hypothesis focuses on the migration of Fe from tetrahedral to the nearest M1-site. This migration would promote the formation of trioctahedral domains at lower reduction level, hence promoting the reduction of neighbouring M2-Fe and also inducing the CEC drop at lower reduction level compared to low tet-Fe containing clays. If the nearest M1-site is already occupied, then tet-Fe would preferentially be released to the solution, rather than migrating to nearest M2 site (which are however normally fully occupied at low reduced *tv*-nontronites). Such behaviour can explain why preferential release of Fe increases upon reduction, as less M1 sites are available, due to increasing concomitant migration of oct-Fe with reduction extent. Such behaviour can also explain the behaviour of NAu-2; as its initial significant content of M1- Fe^{3+} would promote a higher rate of Fe dissolution.

The last hypothesis considers that tet-Fe is progressively reduced, released to the solution and that apical and basal oxygen atoms left under-coordinated are then protonated (forming silanol and hydroxyl groups). This would therefore decrease both the negative layer charge and more locally the lattice distortion. This could explain both increased reducibility and earlier drop of CEC of high tet-Fe bearing nontronites.

3.8. Conclusion

A new empirical relationship has been developed, based on a model previously published by Drits & Manceau [63]. Newly acquired data confirms that such model cannot be applied on the whole reduction range. Changes in normalizing procedure clearly demonstrate that a group of low tetrahedral bearing nontronites (SWa-1, GAN and NAu-1) are in fact exhibiting the same behaviour at low reduction levels, where CEC increases. The trend of this increase is related to the increasing distortion of the octahedral lattice upon reduction, to the increasing global charge and to the way reduction progresses in clay structure. At certain stage of reduction, when maximum global charge and/or sufficient divalent content is reached in the octahedral lattice, other mechanisms (namely structural cationic migration, formation of clusters) are favoured and lead to a drop of the CEC.

The present study confirms previous observation pointing out the specificity of smectites containing high amount of tetrahedral Fe. Tetrahedral iron increases the reducibility of the clay, as well as the preferential loss of structural iron through a dissolution mechanism. Furthermore, large levels of tetrahedral iron lowers the reduction level where CEC peak is observed, suggesting that it promotes the occurrence of Fe clusterising in the octahedral sheet at low reduction levels.

3.9. Acknowledgements

J.H acknowledges fundings from “L’institut Carnot BRGM” for his Ph.D. thesis grant. This research benefited also from partial funding from the European Atomic Energy Community Seventh Framework Programme [FP7/2007-2013] under grant agreement n° 212287, Collaborative Project Recosy.

3.10. Supporting information

Table 11: Complete list of chemicals used in this study

Chemical	Purity	Supplier
1-10-phenanthroline monohydrate	99%	Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA
1-10-phenanthroline monochloride monohydrate	99%	Alfa-Aesar, Karlsruhe, Germany
Ammonium iron(II) sulfate hexahydrate	99%	Acros Organics, NJ, USA
Ammonium iron(III) sulfate dodecahydrate	99%	Acros Organics, NJ, USA
Boric Acid	99%	Fischer Scientific, Loughborough, UK
Hexamine cobalt(III) chloride	99%	Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA
Hydrochloric Acid	30%	Merck, Darmstadt, Germany
Hydrofluoric Acid 40%	40%	Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italy
Hydroxyl-ammonium chloride	99%	Merck, Karlsruhe, Germany
Nitric Acid	65%	Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italy
Potassium Bromide	99%	Merck, Karlsruhe, Germany
Sulfuric Acid	96%	Merck, Karlsruhe, Germany
Sodium bicarbonate	100%	Acros Organics, NJ, USA
Sodium chloride	100%	Fischer Scientific, Loughborough, UK
Sodium dithionite	87%	Merck, Darmstadt, Germany
Tri-sodium citrate dihydrate	99%	Merck, Darmstadt, Germany

4. Un modèle structural et quantitatif de la réduction du Fe_{str} dans les argiles : vers un lien entre changements structuraux et propriétés redox

4.1. Objectifs de ce chapitre

Le mécanisme de réduction du Fe_{str} des nontronites semblent opérer en au moins deux séquences distinctes. Sa charge négative augmente durant la première phase, puis semble diminuer durant la seconde phase. Il a été montré au chapitre précédent qu'il est possible d'expliquer le comportement durant la première phase, grâce à un modèle prenant en compte les caractéristiques structurales et faisant appel à une constante propre à une argile donnée. Les données expérimentales montrent néanmoins que ce paramètre empirique semble être influencé, non seulement par les caractéristiques de l'argile (comme la teneur en fer tétraédrique ou l'agencement des cations octaédriques) et par la distribution des sites Fe dans la structure, mais probablement aussi par la manière dont le mécanisme progresse au sein de cette structure. Ce paramètre fait donc appel à des considérations géométriques et statistiques difficiles à intégrer dans la précédente approche empirique. Une approche algorithmique paraît bien plus appropriée pour pouvoir intégrer tous ces éléments.

Ce chapitre présente les résultats obtenus dans le développement d'un tel algorithme en utilisant le logiciel Matlab. Ce chapitre se focalise ainsi sur le mécanisme global de réduction du Fe_{str} dans les argiles, en se limitant à la première phase du mécanisme de réduction, et dans un type particulier de structure : les nontronites à faible teneur en fer tétraédrique (<2-3%). L'objectif d'une telle approche est de pouvoir, non seulement expliquer l'influence des propriétés de l'argile sur l'évolution de sa structure au cours de processus redox, mais également de les lier à la variété des sites Fe dans la structure et à la manière dont le mécanisme progresse. Comme au chapitre précédent, cette section est écrite sous la forme d'un article, en anglais qui devrait être prochainement soumis à une revue (American Mineralogist). Les bases théoriques et les briques élémentaires de l'algorithme sont présentées, ainsi que les résultats obtenus sur certaines structures types.

4.2. Abstract

An algorithm was developed to simulate structural Fe reduction of smectites, to describe how Fe reduction progresses in the structure and how the entire structure evolves upon reduction. The underlining model tends to assemble the different current knowledge concerning the structure of oxidized smectites, their structural Fe reduction and the various structural changes linked to its reduction (e.g. dehydroxylation, migration, dissolution of tet-Fe). The thermodynamic aspects governing those processes are all related to the lattice distortion, simply using bond-strength approximation at this stage of development. Calculations of the algorithm are based on the structural formula, on a defined organization of the oxidized initial structure, and a set of rules governing progression of Fe reduction, dehydroxylation (implying of fitting parameter) and cation migration. Our previous work (section 3) outlined that low tetrahedral bearing nontronites (e.g. SWa-1, GAN and NAu-1) are all exhibiting the same behaviour at low reduction levels. Consequently, we restricted both models to the case of moderate reduction (<30%) in low tetrahedral Fe bearing nontronites. Consideration of tetrahedral Fe reduction is therefore addressed in a lesser extent, and implies a supplementary fitting parameter. An application of the present algorithm to moderately reduced low tet-Fe bearing nontronites successfully allows simulating their CEC changes and distinguishing between their relative redox behaviors. Successful application to low-tet Fe nontronites, along with quickness of the calculation, demonstrates that the present approach is worth being further developed. Furthermore, present results obtained for low tet-Fe bearing nontronites indicate that their relative redox behavior is mostly influenced by the extent and the localization of their global net negative charge: the higher their tetrahedral charge is, the harder to reduce they are.

4.3. Introduction

4.3.1. Theoretical background: Iron, Iron reduction, clays structural Iron, structural Iron reduction

Iron makes part of the ten most abundant elements in our galaxy and planet. This element plays a key role in many biogeochemical process involving transfers of electrons (i.e. redox processes), because of its abundance, its ubiquity and its particular physicochemical properties. In nature, iron can be found in a great variety of chemical species such as: elemental form (Fe(0)), aqueous-ions (Fe^{3+} , Fe^{2+}), in oxides, oxy-hydroxides, sulfates and sulfide minerals, silicates etc. These species form various redox couples. Fe physicochemical properties (solubility, redox potential) can dramatically change from one specie to another. Knowledge on the redox potential (E_h) of a given couple allows to predict its reactivity toward other redox elements. Under given conditions (pressure, temperature), this thermodynamic property defines the ability to give or accept an electron and is usually derived from standard tabulated values for involved couple (standard redox potential (E^0)) and parameters of the considered redox mechanism (species activity), through Nernst equation. Prediction of Fe reactivity thus needs the knowledge of both E^0 values and mechanism. The electronic structure (E.S.) of Fe influences E^0 . The E.S. depends on the valence state and actually is influenced greatly by the coordination environment of di and tri-valent Fe. For instance, values of 0.77V, 1.12V or even -0.66V can be found for E^0 for the Fe(III)/Fe(II) couple in specific species (respectively, aqueous -ions, tris-phenanthroline complex and tris-salicylate complex). In all pH conditions, there are soluble Fe species, and many iron couples have redox potential falling within the stability domain of water, thus explaining the importance of Fe in a lot of redox mechanisms where it can act either as reductant or as oxidant [64].

While knowledge about Fe in soluble chemical species is quite advanced, less is known about Fe thermodynamic properties in minerals and about redox mechanisms involving such species. A large share of the iron present on earth actually exists in layered silicates, such as mica and dioctahedral smectites [267]. The latter family is the focus of a constantly growing set of studies, because of ubiquity of these minerals and particular properties of their structural iron (Fe_{str}) [47-49, 51-52]. Study of Fe_{str} redox properties should improve our knowledge about their involvement in a great variety of natural and induced mechanisms. In that point, research areas such as in mineral and rock genesis, organic matter maturation, mobility of nutrient or pollutant in soils, or radionuclide mobility in underground radwaste disposal sites are concerned. The great variety and complexity of involved processes makes the study of smectites Fe_{str} redox properties challenging.

A first specificity of smectites- Fe_{str} atoms is that they can undergo redox reactions while staying in the smectite structure (i.e. without dissolution). Depending of the redox state, Fe-bearing clays are thus inferred to be acting as electron source or/sink regarding coupled redox reactions in their environment. The particular geometry of clay particles offers different types of approaches for redox reaction, wether on edge sites or on basal surfaces and in interlayer spaces. Fe_{str} can be present also in octahedral and tetrahedral layers, and can be found in different site arrangements, depending on the composition on the whole clay and the structure type (trioctahedral, dioctahedral *cis/trans* vacant) meaning that various Fe_{str} sites exhibiting different geometries must be coexisting in the same structure. As geometry of the sites (i.e. coordination environment) can strongly influence Fe redox properties, various reactive Fe-sites should therefore be found in a same lattice. In turn, change of

valence induces changes of ionic radius and bond length and strength with ligands. Because it mostly remains in the structure, redox transformation of Fe_{str} can affect a great variety of intricate structure's properties: color, colloidal properties, negative layer charge, lattice-distortion, cationic arrangement, etc. At last, intense redox changes can lead to structure alteration and further redox cycling irreversibly [51-52].

Our previous work, amongst others from the literature, outlined several specificity of the behavior of oxidized nontronites in reductive solution (chapter 3). Reduction of Fe_{str} induces an increase of the negative layer charge, accompanied by an increase of lattice distortion. Distortion is caused by substitution of trivalent by larger divalent cations in a dioctahedral framework ideally occupied by trivalent cation. Therefore, clays undergo various structural transformations upon reduction, aiming at counterbalancing the increased layer charge (cations and protons sorption) and releasing the growing distortion (dehydroxylation, migration of octahedral cation to form trioctahedral domains). Some changes are assumed to be partially reversible (migration, dehydroxylation), other are rather irreversible (dissolution). The reduction domain of Fe_{str} is roughly divided in two parts and thus reduction operates in two sequences. In the first sequence (starting from fully oxidized clay) two mechanisms counterbalance the layer charge increase: mainly sorption of cation from the solution, and minor dehydroxylation of the octahedral layer. Dehydroxylation becomes gradually the dominating process upon reduction. Cation Exchange Capacity (CEC) of the clay thus exhibits a curvilinear increase as a function of Fe_{str} reduction during the first sequence. The second sequence starts once a moderate reduction level (>30%) has been reached and continues toward high levels of reduction. The threshold value may correspond to the point where lattice distortion is sufficient, promoting the occurrence of more dramatic structural changes. These changes involve migration of octahedral cations to form trioctahedral domains of divalent cations. Displacement of cations induces as well the creation of holes in the octahedral lattice, bordered by under saturated oxygen atoms. Preferential Fe release is also observed during the second sequence, especially in high tetrahedral Fe (tet-Fe) bearing nontronites, leading to the conclusion that tet-Fe is preferentially released from the structure when reduced, leaving empty tetrahedral cavities. The under-saturated oxygen atoms generated by these processes (migration and dissolution) are then protonated, leading to an overcompensation of the layer charge increase induced by the reduction of a single Fe(III) site. Therefore, a drop of the CEC is clearly observed during the second sequence.

In a previous work (chapter 3), models from the literature (e.g. [63]) have been improved in order to explain how the excess negative layer charge is compensated upon reduction. This model is only invoking the two initial compensating mechanisms (i.e. CEC increase and dehydroxylation) and neglects the presence of tet-Fe. It is therefore restricted to the prediction of CEC changes of low tet-Fe bearing nontronites undergoing moderate Fe_{str} reduction (i.e. first reduction sequence: of up to 30-50% Fe reduction, depending on the sample). The calculation relies on clay structural parameters (CEC, total amount of Iron, type of octahedral cation and octahedral occupancy) and on an empiric parameter K_r ruling the prevalence of CEC increases over dehydroxylation on the domain of reduction. The K_r value was found constant and roughly equal for three low tet-Fe bearing nontronites (NAu-1, GAN, SWa-1). Such model is unable to compute a CEC drop over moderate reduction level but it should be able to predict the behavior of other types of clays under moderate reduction level (high tet-Fe bearing clays or low Fe bearing montmorillonites), by simply adapting the K_r value to the profile of a given clay, and then extrapolating values for clays of similar nature. However, this empirical parameter would remain a fitting tool whose meaning still needs to be resolved. Restriction of the

model to nontronite having different total iron content (ranging from 3.3 to 4.4 mmol.g⁻¹) but exhibiting somehow similar structural features (*trans*-vacant octahedral framework, very low tet-Fe content, high charge mostly tetrahedral) and use of a single K_r value allowed to satisfactorily predict their CEC changes upon moderate reduction. On contrary, model could not be applied on high tet-Fe bearing clay (e.g. NAu-2 and NG-1) with the same K_r value. These results suggest that K_r value may account for a set of specific aspects of the redox process in a solid solution (cationic organization in the clay structure, localization of the charges, of the distortions, progression of the reduction). They highlight the importance of taking into account all the available structural and thermodynamic information (dealing with the above cited set of parameters) in order to build a more complete and predictive model of the behavior of clay Fe_{str} under redox processes.

The present study focuses on an algorithm that has been developed in order to simulate nontronite structural changes upon redox processes. The model operates transformations on geometrical arrays (figuring the smectite particle) according to a set of rules (the model parameters). In this work, the model is still restricted to the same reduction domain (moderate <30-50%) and still similar structure (*trans*-vacant octahedral framework, very low tet-Fe content, high charge mostly tetrahedral). The goal of this study is to compute phenomenon changes similar to those described in the previous paper (CEC increase and dehydroxylation upon moderate reduction) by a different method considering structural, geometrical and statistical aspects.

4.3.2. Structural Iron reduction: thermodynamics aspects

The present study is devoted to simulating nontronite particle reduction by chemical agents (e.g. by dithionite). Such reaction has been largely described as occurring at the basal surface level rather than preferentially from edges in these experimental conditions [49-51]. Chemical reduction mechanism of structural iron is usually described as random reduction with nearest neighbor exclusion (RNNE) [32, 51-52]. This pseudo-random mechanism divides the reduction domain in two parts. In the first part, only isolated Fe³⁺ (i.e. without Fe²⁺ neighbors) atoms are reduced, so that no Fe(II)-O-Fe(II) pair are formed until the second part of the reduction domain is reached (where there is no more available isolated Fe³⁺: it occurs at ~40% reduced in iron rich smectites). This mechanism has been inferred from observation of magnetic exchange interactions [32, 268] and visible light spectra [33]. In the following, this mechanism will be indicated as “RNNE rule” (Random reduction with Nearest Neighbor Exclusion) when used. Mechanically, it consists in stepwise random reduction of one Fe³⁺, preclusion of reduction of its Fe³⁺ neighbor, prior to select another Fe³⁺ for next reduction step. Once all the isolated Fe³⁺ has been reduced, the rest of previously forbidden Fe³⁺ is randomly reduced. Conversely, presence of two Fe(III) reactive sites implies the presence of two different Fe(II) species. First evidence of coexistence of structural Fe(II) species exhibiting different reactivity toward reduction of redox elements came from experiments involving highly reduced SWa-1 clay and a set of nitro-aromatic compounds [7]. By observing kinetic profiles of reactions implying Fe-rich smectites, authors outlined a complex redox behavior with a biphasic pseudo-first order mechanism. The kinetic model developed at this level was implying the presence of two sites A and B (with A more reactive than B) and a slow reaction of inter-conversion between these two sites. By analogy with the features of RNNE mechanisms, these two sites were inferred to be Fe(II) in Fe(II)-O-Fe(II) pairs (A) and in Fe(II)-O-Fe(III) pairs (B). However, authors outlined that their kinetic model could also account for the presence of even more reactive sites. Both Fe_{str} and Fe(II) sorbed on particle edges (Fe²⁺_{ads}) have been demonstrated to be more efficient reducers than Fe²⁺_{aq} and exchanged Fe²⁺ (Fe²⁺_{exch}) [62]. Re-

cent studies also demonstrated that a limited part of the structural oct-Fe(III) (~3-5%), presumably on the edges, can be reduced by ($\text{Fe}^{2+}_{\text{ads}}$). [58]. This implies that this part of reducible Fe(III) must have actually a higher E_h than Fe_{ads} , thus that various reactive Fe(III) sites might exist, even at very low reduction level. Recent electrochemical studies involving the use of electron shuttles for transferring electrons between clays and a solid electrode, allowed to tune the redox state of their Fe_{str} and measuring the redox potential (E_h) [37, 45]. First results of E_h measurements on a redox-cycled SWa-1 sample indicate that clay Fe_{str} does not exhibit a single E_h value but a range of values, and does exhibit a strong hysteresis when comparing reduction and oxidation process. In the case of SWa-1, this hysteresis is slightly decreased when one more redox cycle is processed, and does not evolve anymore in further cycles. Changes in hysteresis confirm that the clay undergoes some irreversible changes after the first cycle. Moreover, the occurrence of the first hysteresis confirms that structure undergoes irreversible changes upon the first reduction step. The observed wide distribution of Fe_{str} reduction potential (-0.2 to -0.6 V at pH 7 for 0 to 100% reduced SWa-1 sample) indicates that a great variety of different reactive sites co-exist in the structure. Hence, RNNE mechanism must be too simplistic and arbitrary for distinguishing relative individual E_h values between different structural Fe-sites; other reduction mechanisms should be envisioned. The variety of Fe_{str} redox potential can be explained by crystal field theory (CFT) [64, 66]. Slight changes in the octahedral symmetry (especially mean Fe-ligand distances and angles) can have significant effects on the energy levels of the $5d$ orbitals of iron, depending on its valence state (+2/+3), thus inducing dramatic changes in E_h values of the corresponding redox couple. These changes in symmetry are related to the varying environment of Fe in the smectite structure: substitution of Mg^{2+} in neighboring octahedral sites, of Fe/Al in the neighboring tetrahedral sites, OH-symmetry of the site itself (*cis* vs. *trans*). Furthermore, each individual symmetry evolves upon reduction as more and more Fe(II) is substituting Fe(III), and as coordination symmetry of the site and its neighbors are changing upon dehydroxylation and further migration of cation. Wood and Strens established a method allowing to calculate the relative energies of the $5d$ orbitals energies of metal cation in distorted polyhedra, given crystal splitting energy (Δ_0) and individual Fe-ligand distances and angles are known [66]. This calculation involves also a specific parameter (~2 for Fe) that is best regarded as an empirical parameter to be fitted to experimental spectra [68]. Amonette implemented a correction procedure which allowed to make fair prediction of Δ_0 values for Fe(III)/Fe(II) aqueous species ($\text{Fe}(\text{OH})_2^+/\text{Fe}(\text{OH})^+$), oxides (e.g. periclase, magnetite) and in a series of Fe-bearing minerals such as pyroxenes and olivines [64], using same parameters as for aqueous Fe^{2+} (Δ_0 , mean Fe-O distances, angles) and individual Fe-O distances of the respective structure. In the same paper, Amonette introduced a supplementary equation which allowed to make accurate prediction of standard reduction potential (E^0) for $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ couple and for the previously cited series of Fe compounds. However, results obtained for Fe-bearing smectites are too elusive as the required structural parameters (i.e. Δ_0 and Fe-O distance/angles for each Fe(II) sites) are either unknown, or representing average values and thus cannot allow to appreciate the variety of structural Fe sites that may exist. Moreover, in this type of structure, little is known about the effects of symmetry changes from hexagonal to pentagonal coordination on a crystal energy splitting Δ_0 (i.e. dehydroxylation leading to 5-fold coordination). As a consequence CFT can only be invoked for a qualitative appreciation of smectites structural iron redox potential and it is not possible to calculate a priori E_h as a function of available structural parameters. In the following, the ability for a given structural Fe(III) site to be reduced will be simply termed reducibility. Reduction of Fe(III) actually induces an increase of the cationic size and of the under-saturation of the coordinated oxygen, both of these phenomena concurrently increase the distortion of the site (and of its neighbor). According

to Manceau et al. [34]: “If the number of coordinating ions decreases, the increase in partial charge must be compensated by a shortening of bond lengths because the strength of a bond increases exponentially when the bond distance diminishes. This change of the cation-anion distance is achieved by a displacement of atoms from their ideal crystallographic position [269-270]”.

If the previous consideration was addressed to cases where the number of nearest octahedral neighbor changes, it could be also addressed to the case where the size of the occupying cation changes. Thus, as a matter of simplification, the present study relates the reducibility of each Fe(III) sites present in the structure to bond-strength of all oxygen coordinated to this site. The greater the induced distortion is, the greater is the energy required to accomplish the transformation. Hence, the basic principle is that the less initially distorted a site is, the easier it is to reduce. The model developed in the present paper identifies few simple structural parameters for determining the reducibility of each Fe site. There, the reduction progresses by randomly selecting the reduced site among the population of site exposing the greater reducibility at each reduction step. This reduction mechanism is further detailed and referred as Random Reduction following Maximum Sum of Valences (RMSV). In the following, the principles of a quantitative structural model for Fe reduction are explained for both RNNE and RMSV mechanisms. Model predictions are then compared to available experimental data on chemical reduction of nontronite clays.

4.4. Model development

4.4.1. General framework

The model consists in the construction of a virtual ideal oxidized smectite particle (including one octahedral and two tetrahedral layers) that respects given cationic composition and according to a set of optional exclusion rules for the disposition of cations. The CEC of the oxidized particle is calculated from the particle total negative charge. The reduction process is then initiated, operating step by step (one iron site after one another) and progressing according to another set of defined rules. At each step, the changes in negative structural charge are calculated, and the CEC of the reduced particle is deduced. In a first approach, the model is devoted to calculation on the nontronite structure undergoing chemical reduction.

4.4.2. Building of the initial (oxidized) structure

4.4.2.1. Building blocks and boundary conditions

The building blocks of the computed structure are small clusters combining two dioctahedral clusters together (figure 21). The initial dioctahedral smectite particle (either fully *trans*- or *cis*-vacant) is generated by repeating these building blocks along a et b direction. Consequently, the generated octahedral domain is rectangular and has always a number of columns (of octahedral sites) multiple of three and an odd number of lines. One must note that the structure geometry is simplified: the particle is considered rectangular and flat (i.e. distances are equivalent in the 3 directions and there is no corrugation of tetrahedral layer)

The structure of this virtual smectite is defined by a set of 5 arrays representing each different sub-structure of the whole particle: octahedral lattice, tetrahedral lattice (upper and lower), apical oxygen atoms, basal oxygen atoms (upper and lower) and hydroxyl groups (figure 21). Each of these arrays contains information on position of the atom and various parameters that will be used in the calculations (such as identity and valence for cations, or saturation index for oxygen anions...).

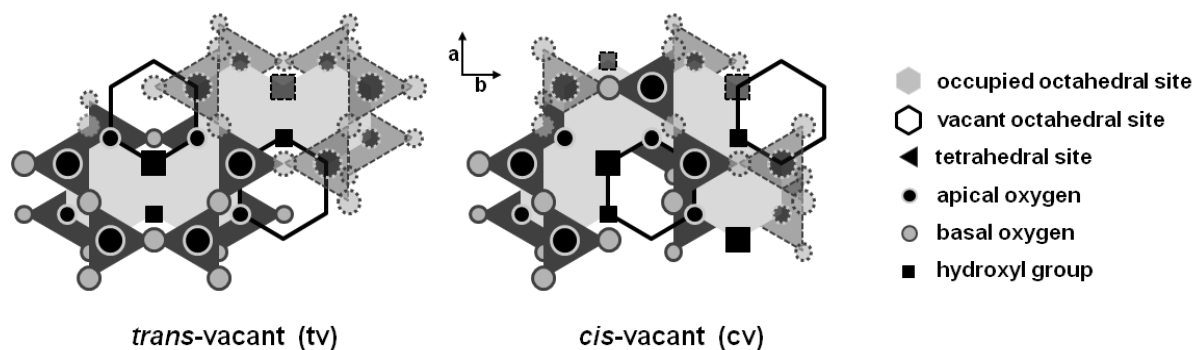


Figure 21: Building blocks of the computed dioctahedral structure, either trans-vacant or cis-vacant. (Transparent shape belongs to neighboring blocks along a and b direction)

At first stage of the construction, the dioctahedral framework is set up and filled with a generic cation. The structure is then filled with identified cations for given octahedral (Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+}) and tetrahedral (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) compositions, and saturation index of each oxygen is calculated.

In the present model, calculations are based on Saturation Index (S.I., using Pauling Rule as further explained) calculated on each oxygen atom of the structure. Little is known about structural changes occurring at the edge sites of clays particles upon reduction. Furthermore, the classical structural formulas of dioctahedral smectites do usually not account for under-saturation stemming from the borders of the particles and for the presence of sorbed species on edge sites. For this reason, strict use of the structural formula for the construction of arrays like those illustrated on figure 21 always implies considering that the modeled particle is periodic and infinite (no borders). Opposite edges (or corner) must be connected so that the number of the atoms of the structure respects the structural formula; and boundary atoms are conveniently coordinated to the same number of neighbors (as equivalent sites in the bulk of the structure). The modeled particle will thus be infinite in a and b direction (figure 21).

4.4.2.2. Octahedral lattice

The cationic occupancy of the octahedral sheet is established according to the structural formula of the modeled particle. Unit cell formulas of smectites are usually reported per O_{20}OH_4 (or often per O_{10}OH_2), and have in the form $X^+ (\text{Fe}^{3+}_d \text{Al}^{3+}_e \text{Mg}^{2+}_f) [\text{Si}_{8-i-j} \text{Al}^{3+}_i \text{Fe}^{3+}_j] \text{O}_{20}\text{OH}_4$, where X^+ represents the interlayer cations, bracketed symbols account for octahedral cations, and square bracketed symbols account for tetrahedral cations. In a trioctahedral lattice, all the sites are occupied, 2/3 are *cis*-OH sites and 1/3 are *trans*-OH sites. In a pure dioctahedral lattice, 2/3 of the sites are regularly occupied and two organization are possible, either *cis*-vacant or *trans*-vacant (*cv* or *tv*). In a pure *tv*-dioctahedral framework, all the *trans*-OH sites are vacant, thus all the occupied sites are *cis*-OH sites. Otherwise, in a pure *cv*-dioctahedral framework, 1/2 of *cis*-OH sites are vacant, hence the occupied sites are half *cis*-OH and half *trans*-OH sites. For an ideally pure dioctahedral framework, the sum of

indexes e, d and f of the unit-cell formula is equal to 4 (e.g. figure 21: 4 of the 6 available sites are occupied). In the particular case of nontronites, main octahedral cations are in the order Fe^{3+} ($d = 3.3-4$), Al^{3+} ($e = 0-0.7$) and Mg^{2+} ($f = 0-0.3$). However, the sum of indexes (e,d,f) in published structural formula is generally, if not always, different from the ideal value of 4. The sum generally slightly exceeds 4 [15-16, 35, 38] or can be lower than 4 in some rare cases [14, 228]. Because this difference is generally small ($\sim 0.01-0.05$; thus accounting for 1 to 2% of the total octahedral population), this gap is often interpreted as an analytical artifact and the (d,e,f) indexes are always renormalized to the ideal value of 4 when building geometrical arrays for interpretation of I.R. and EXAFS spectra of dioctahedral smectites [25-26, 30-31, 35]. It is usually considered that Fe is quite uniformly distributed in the structure, whereas Al and Mg appear to obey some exclusions rules [26, 30-31, 35]. SWa-1 is the Mg richest sample of known nontronite and usually serves as a reference sample for spectroscopic studies. Based on Fe-K-Edge-EXAFS and I.R. studies of SWa-1, Manceau *et al.* (2000) stated that the OH sharing cations of the structure are mostly (Al/Mg)-OH-(Al/Mg) and Fe-OH-Fe pairs [35]. According to Vantelon *et al.* (2003), I.R. spectroscopy of a SWa-1 sample reveals that if Mg-OH-Fe pairs would exist, they are only few [31]. Because nontronites are usually considered as purely *tv*-dioctahedral, such M-OH-M pairs are only possible in the b direction (figure 21). Gates [26] assumed that Mg was clustering in the octahedral lattice of some ferruginous smectites and in most nontronites. In the same paper, Gates used I.R. data of 6 ferruginous smectites to recalculate their unit cell formula. Results were in good agreement with those obtained from chemical analysis. Nonetheless, the octahedral content in the structure taken for comparison was also normalized to 4, and the author outlined that a significant increase of the layer charge (up to 17% in some case) was observed in formula inferred from I.R. spectra. In their work, this gap was mainly due to the fact that recalculated formulas were indicating higher octahedral divalent content (Mg^{2+} and Fe^{2+}) than formulas obtained from chemical analysis. In fact, if the octahedral occupancy exceeds 4 cations per unit cell in a given formula, removing cations to reach the ideal value of 4 results in removing positive charge and hence increasing the negative layer charge. Therefore, even recasting the octahedral content to match a perfect dioctahedral system must lead as well to a significant increase of its negative layer charge. Coexistence of di- and trioctahedral domains in octahedral lattice accounted by a cationic content >4 has often been assumed in previous studies on natural [271-273] or synthetic smectites [274], and has been more extensively demonstrated in the sepiolite-palygorskite series [275-279]. This former family of phyllosilicates is described as TOT ribbons where octahedral Al/Fe are in nontronite-like dioctahedral framework and Mg is clusterized in trioctahedral domains. The similarity in morphology between this family and nontronites, along with the set of spectroscopic data on nontronites that may be found in the literature, does not preclude assuming that small trioctahedral clusters, containing mainly Mg^{2+} can be naturally found in nontronite structure. The question of recasting or not the octahedral content to 4 is of major concern for the establishment of the initial structure of the present model. The present model relies on the construction of an oxidized particle, according to a defined structural formula, on stepwise transformations (specific structural changes associated to reduction of Fe(III)) of this smectite particle and on the calculation of the negative layer charge of the particle at each stage of the reduction process. Such model could then be directly used to fit existing experimental data of CEC changes as a function of Fe_{str} reduction level. Because of the resulting modified negative charge, recasting (e,d,f) indexes to 4 must imply a correction of the negative charge calculated at each stage of reduction in order to compare with experimental data. As such correction would be hard to explain consistently, another approach can also be followed for the establishment of the initial structure (and the subsequent process of calculation)

without correction on the resulting layer charge. This second possibility implies considering that the gap between (e,d,f) sum and 4 might be accounting for presence of defects in the perfect dioctahedral system: trioctahedral domains are present in the structure if the sum exceeds 4 (i.e. some *trans*-site would be occupied in a tv framework), whereas holes are present in the domain if the sum is lower than 4.

The present model has been designed in order to try out and compare various octahedral arrangements. In the following work, once a generic structure has been created, the filling of occupied sites proceeds stepwise by first randomly selecting an available site in the structure, then randomly selecting a cation among available ones. If needed, exclusion rules can be introduced to preclude or force specific cations arrangement to be generated. The octahedral arrangement used in the calculations will be indicated by the set of exclusion rules used in the construction of the initial particle (table 12). Absence of indication means that no specific rules have been employed (i.e. a simple pseudo-random distribution is used, and the original cationic content is considered).

Table 12: Specific exclusion rules used to set the octahedral cationic arrangement in the initial particle

Rule	Effect
No-rules	Pseudo-random distribution only
Renormalized	The octahedral content of the unit cell formula is recast to 4
M-N-trioctahedral	If trioctahedral domains are present, they contain M (followed by N) cations in priority. (e.g. M = Mg ²⁺ and N = Al ³⁺)

4.4.2.3. *Tetrahedral lattice*

Design of tetrahedral lattice is more straightforward than design of octahedral lattice. Conventional unit cell formula assumes full occupancy of the 8 available tetrahedrons. No renormalizing step is therefore needed and values from unit-cell formula can be directly used to build the initial structure. The only assumption made in the present initiation of the structure is that the compositions of upper and lower tetrahedral lattice are equivalent, so that the tetrahedral charge is equally distributed between the two sub-lattice. In nontronites, the ratio of trivalent Al/Fe over tetravalent Si in the tetrahedral doesn't generally exceed ~1/8 and a random distribution of the cations within the tetrahedral lattice without no specific rules should result in a few number of neighboring trivalent cations in the same lattice. Anyway, one could also consider that the charge is uniformly distributed within a given tetrahedral sheet. To satisfy such hypothesis, an optional rule is then also defined to preclude the existence of adjacent trivalent cations within a same tetrahedral layer (further referred as "tetrahedral exclusion" rule).

4.4.2.4. *Apical, basal oxygen atoms and hydroxyl groups*

Arrays representing the oxygen atom framework contain information on the value of the saturation index (or bond strength, in valence unit v.u.). On each oxygen atom, SI is equal to $\sum(Z_i/C_i)$, where Z_i and C_i are respectively the charge and coordination of each cations bonded to the oxygen atom. This index contains information on the local cationic arrangement (LCA) around a given oxygen atom. Its value is also related to both M-O bond strength and length, as octahedron should be deformed because local changes in cationic size (cation type and valence) and in cation distribution (presence of defects, migration, dissolution). According to Pauling's rule, the intensity of this perturbation can

be estimated, considering that the sum of bond valences received by an ion from its coordinating atoms should be nearly equal to its formal charge. The SI index will actually be used to map the lattice distortion inside the octahedral framework. The ideal value is 2 for fully saturated oxygen, and discrete values can be calculated for each oxygen atom, depending on its LCA. For apical oxygen and oxygen in hydroxyl groups, LCA are identified by arrays of the form $(X_{\text{oct1}}, X_{\text{oct2}}, Y_{\text{tet1}}/\text{H})\text{-O}$, or even $(X_{\text{oct1}}, X_{\text{oct2}}, X_{\text{oct3}}, Y_{\text{tet}}/\text{H})\text{-O}$ if present in trioctahedral cluster. For basal oxygen atoms, LCA are identified by arrays in the form of $(Y_{\text{tet1}}, Y_{\text{tet2}})\text{-O}$. Examples of possible values are given in table 13. One must note that the displayed values are calculated for 6 fold coordinated octahedral cations only. In this situation, more than 20 degenerated LCA are possible, yielding a dozen of different SI values. If coordination of some of the octahedral cations changes (e.g. following dehydroxylation), additional different values for S.I. will be obtained.

Table 13: Example of local cationic arrangements (LCA) around oxygen atoms and corresponding saturation indexes (S.I.) (only calculated values for 6 fold coordinated octahedral cations)

LCA	S.I.	LCA	SI
Apical oxygen		Hydroxyl groups	
$(X^{3+}, X^{3+}, X^{3+}, Y^{4+})\text{-O}$	2.50	$(X^{3+}, X^{3+}, X^{3+}, \text{H})\text{-O}$	2.50
$(X^{3+}, X^{3+}, X^{2+}, Y^{4+})\text{-O}$	2.33	$(X^{3+}, X^{3+}, X^{2+}, \text{H})\text{-O}$	2.33
$(X^{3+}, X^{3+}, X^{3+}, Y^{3+})\text{-O}$	2.25	$(X^{3+}, X^{2+}, X^{2+}, \text{H})\text{-O}$	2.17
$(X^{3+}, X^{2+}, X^{2+}, Y^{4+})\text{-O}$	2.17	$(X^{3+}, X^{3+}, \text{H})\text{-O}$	2.00
$(X^{3+}, X^{3+}, X^{2+}, Y^{3+})\text{-O}$	2.08	$(X^{2+}, X^{2+}, X^{2+}, \text{H})\text{-O}$	1.83
$(X^{3+}, X^{3+}, Y^{4+})\text{-O}$	2.00	$(X^{3+}, X^{2+}, Y^{4+})\text{-O}$	1.67
$(X^{2+}, X^{2+}, X^{2+}, Y^{4+})\text{-O}$	1.92		
$(X^{3+}, X^{2+}, X^{2+}, Y^{3+})\text{-O}$	1.83	Basal oxygen	
$(X^{3+}, X^{2+}, Y^{4+})\text{-O}$	1.75	$(Y^{4+}, Y^{4+})\text{-O}$	2
$(X^{3+}, X^{3+}, Y^{3+})\text{-O}$	1.67	$(Y^{4+}, Y^{3+})\text{-O}$	1.75
$(X^{2+}, X^{2+}, X^{2+}, Y^{3+})\text{-O}$	1.58	$(Y^{3+}, Y^{3+})\text{-O}$	1.5
$(X^{2+}, X^{2+}, Y^{4+})\text{-O}$	1.50		
$(X^{3+}, X^{2+}, Y^{3+})\text{-O}$			
$(X^{2+}, X^{2+}, Y^{3+})\text{-O}$			

4.4.3. Reduction process and structural transformations

4.4.3.1. Basic rules for reduction process

Once the initial structure has been built, the stepwise reduction sequence is initiated. One step consists in selecting one Fe(III) site in the structure, changing it to Fe(II), updating the changes in the SI of neighboring oxygen atoms and finally determining whether the addition of one negative charge induces changes in the structure (i.e. loss of hydroxyl groups for instance) or not (i.e. CEC increases). Once done, same operation is proceeded on another Fe(III) site, and so on.

4.4.3.2. Dehydroxylation

At each reduction step, lowering of the Fe valence induces an increase of the negative layer charge, and a local increase of the lattice distortion as the SI of the oxygen of the coordination sphere is lowered. The distortion is due to changes in the site symmetry, stemming from increased cationic size and increased Fe-O distances. If the dioctahedral structure could sustain the distortion,

no matter the reduction level, the CEC would increase linearly with the quantity of reduced Fe(III). However, experiments demonstrated that the lattice distortion growth upon reduction is so fast and so significant that the reduced dioctahedral structure needs to release it through compensating mechanisms. This is evidenced by the CEC profiles as a function of reduction level for high Fe-bearing smectites ([3, 190] and section 3.6.3). For example, at mid reduction, the CEC increase compensates less than 20% of the negative charge increase in a sample of SWa-1 [190]. Dehydroxylation mechanism can be seen has a mechanism having two consequences: charge compensation and local distortion release.

Loss of OH groups by clays is experimentally hard to compute and is usually inferred from IR, RMN and XRD data. Most of data on dehydroxylated products generally comes from studies on thermally treated sample. The basic steps of the mechanism are however inferred to be independent of the way dehydroxylation is achieved (i.e. either thermally or chemically) [34]. Data collected on reduced clay are more limited as control of their redox state along the experiment further complicates the study of dehydroxylation upon reduction.

A first model was proposed by Stucki & Roth [191] invoking dehydroxylation as the competing mechanism counterbalancing, along with CEC changes, the negative layer charge increase. The reaction was assumed to occur through the coalescence of two neighboring OH groups to form a water molecule, followed by elimination of this water molecule and protonation of the dehydrated remaining oxygen to reform an hydroxyl group (figure 22.B). Two subpathways can be envisioned for such mechanism, usually called either “on site” dehydroxylation if the two coalescing OH groups are edge sharing (i.e. two groups in *cis* position) [280] or “cross” dehydroxylation if the two coalescing OH groups are the opposite groups of a *trans*-site [281]. Whatever the way the water molecule is formed, these mechanisms results in presence of two 5-fold coordinated sites after dehydroxylation. An alternative pathway was proposed in later model [63], in which dehydroxylation occurs simultaneously on two adjacent OH groups, and is coupled to migration of the fully dehydroxylated sites toward nearest adjacent empty site (figure 22.B). This mechanism was invoked to avoid existence of 5-fold coordinated sites, based on XRD and P-EXAFS data showing that octahedral Fe remains 6-fold coordinated upon reduction [34]. Considered data have actually been collected on an extensively reduced GAN sample (>90% reduction) and show strong evidence that a large part of octahedral Fe migrates at extensive level of reduction. However, since such data for low and mid-reduced clays do not exist, presence of 5-fold coordinated site cannot be discarded. Existence of 5-fold coordinated site has been widely demonstrated in thermally dehydroxylated forms of pyrophyllites by NMR [282-283], DRX [284] and I.R.[285]. Such structure has been shown to consist in 5-fold coordinated, distorted, trigonal bipyramidal units in the octahedral sheet, sandwiched between two distorted but still intact tetrahedral sheets. Nothing should therefore preclude the existence of similar structural features in the octahedral sheet of moderately reduced clays.

An IR spectroscopic study of Fe-bearing clays reduced at various levels suggests that OH loss is progressive [29]. In the present work, a simplified pathway has been adapted from pathway (B) (figure 22.C) which invokes a single dehydroxylation coupled to the adsorption of a proton. Simplifications have been made because little is known about the thermodynamics ruling such processes and because pathway (B) invokes sub-steps which would make the model even more complex and far beyond the scope of the present study. Most of the data on this matter come from *ab Initio* molecular dynamics study. A recent work reports report that the “cross” pathway should be more favorable,

and that intermediate products exist, with apical oxygen atoms mediating the transfer of the proton from one hydroxyl group to another [286]. However, given huge computational resources required for such study, calculations are usually restricted to small structural domains and provide information for very specific and limited configurations. Consistent and exhaustive information for all the possible configurations that may be found in an inhomogeneous structure are still lacking, especially concerning dehydroxylation of 5 fold coordinate-sites. As a matter of simplification, the present model considers only the most basic feature of pathway (B): protonation and dehydroxylation leaving two low coordinated sites (figure 22.C), whatever their initial coordination (6 or 4). Whatever the pathway, dehydroxylation induced by reduction results in the adsorption of a proton from the solution. If not, dehydroxylation would simply not act as a charge compensating mechanism. The dehydroxylated site is the OH group which is more likely to capture the vicinal proton, should correspond to the most disturbed OH group. Taking protonation as the first step is also made on purpose of simplification. As this proton is directly bonded and eliminated in the water molecule, this allows approximating that the disturbance of a given OH group is not directly dependant on the distance with its OH neighbors. This means that the same criterion can be used to determine the ability of an OH group to be released in the presented work.

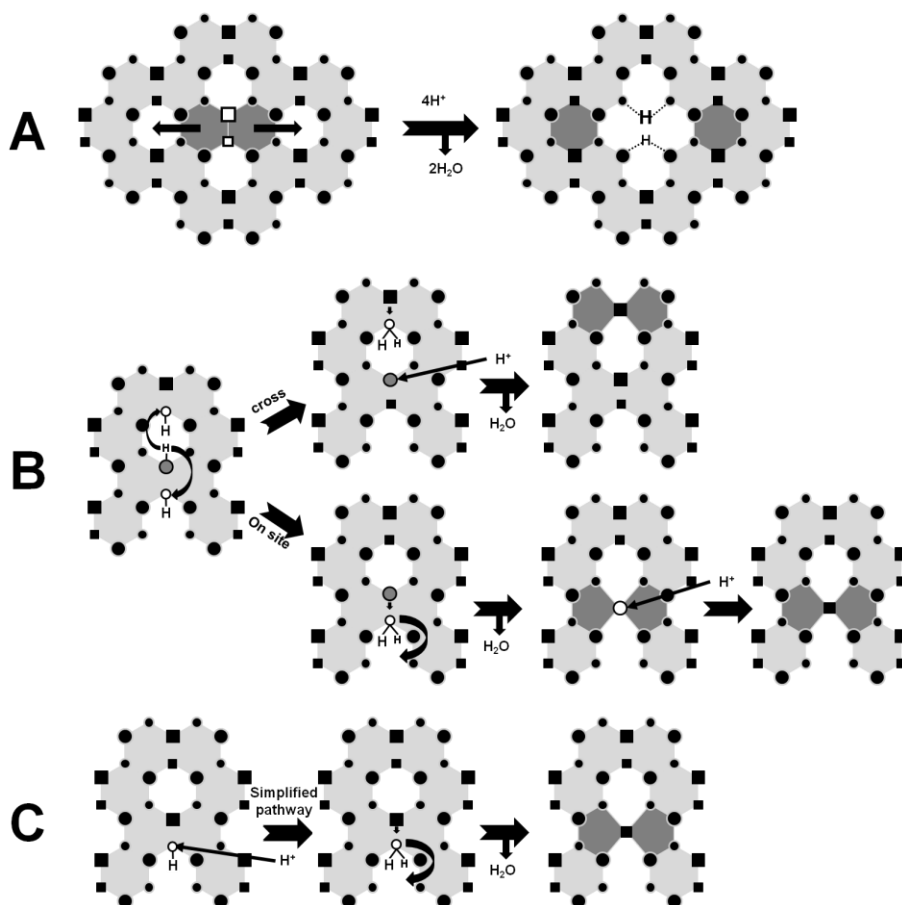


Figure 22: Various alternative dehydroxylation pathways : A. Double dehydroxylation coupled to migration according to [63]; B. coalescence of 2 neighboring OH groups to form a water molecule, elimination of water molecule and protonation of remaining dehydrated oxygen bridging, proposed by [191] C. Elimination of a disturbed OH group by protonation followed by elimination of the water molecule as used in the present work

The latter mechanism is of minor importance regarding CEC increase, at the beginning of the reduction process, but becomes rapidly (15-20% reduction/div content in ferruginous smectites) dominant as the divalent octahedral cation content becomes important. Release of an OH⁻ groups has actually two consequences: i) loss of a negative charge, thus counterbalancing the previous layer charge decrease, ii) lowering of the coordination number of each dehydroxylated octahedral sites, hence counterbalancing the previous increase of the SI of the remaining oxygen atoms from their respective coordination spheres (i.e. lowering distortion). This mechanism should occur preferentially with most destabilized OH groups. Following this idea, release of these destabilized OH groups results in a less distorted structure, i.e. a structure more stable than if the OH groups would be kept in the structure. Some studies report that the H₂O molecules reaction products may even stay bonded to the structure starting near mid reduction level [27-28, 48, 52]. In this situation, the compensation of the negative layer charge is still accomplished through the H⁺ adsorption. The resulting water molecule might stay in the structure in some situations for at least two reasons. First, at low reduction levels, the lattice distortion is limited so that H⁺ sorption induces super-saturation of the bonded oxygen atom and the weakly bonded water molecule is immediately released. Nevertheless, at a certain reduction level, the concomitant increase of SI index of the local apical oxygen framework should be sufficient to attract and conserve the proton in the vicinity of the destabilized OH group. This assumption implies that the adsorbed H⁺ is actually shared between the OH group and other nearest under-saturated oxygen atoms. Furthermore, 5-fold coordinated sites are left after dehydroxylation. As soon as reduction proceeds, more and more 5-fold coordinated are generated in the octahedral framework. At advanced reduction levels, conservation of the water molecule in the coordination sphere should be required, either to release the distortion induced by the increased number of 5-fold coordinated sites in the local network, either to preclude the generation of 4-fold coordinated sites. Such sites are actually not physically expected to occur in the hexagonal octahedral lattice.

In the initial structure, each hydroxyl group is associated to the SI value of its oxygen atom. Mechanically, for the purpose of the present model, determining which OH groups is subject to be released at each step of the reduction process implies attributing a second parameter to each OH groups. This second parameter will be called the “constraint index” (CI), and be correlated with the local lattice distortion. In the octahedral frame, the lattice distortion is itself related to the growth of SI index of apical and OH oxygen atoms. Therefore, following this idea, we tentatively ascribe the constraint for a given OH group to the mean of the SI indexes of the 10 apical oxygen atoms surrounding the three octahedral sites associated to this OH group, whether they are occupied or not (figure 23). Note that this figure represents an OH group in the perfect *tv*-dioctahedral lattice, but a calculation remains the same in the case of presence of defects (i.e. occupied trans-oct sites) in the structure. Oxygen atoms coordinating neighboring octahedral cations (sites n°1 to 8 in figure 23) are counted because changes in the properties of the cations upon reduction (namely lowered valence and increase size) will strongly influence the SI values of these oxygen atoms. Some experiments suggest that, in dioctahedral structure, the O-H bond tend to orientate toward opposite oxygen atoms in the direction of the vacant neighboring site [29] or that this oxygen could mediate transfer of protons between hydroxyl groups ([286]). This means that under-saturation of these oxygen atoms should also influence the stability of the concerned OH group. For this reason, oxygen atoms coordinating vacant neighboring sites (n° 9 and 10 figure 23) are also counted in the constraint.

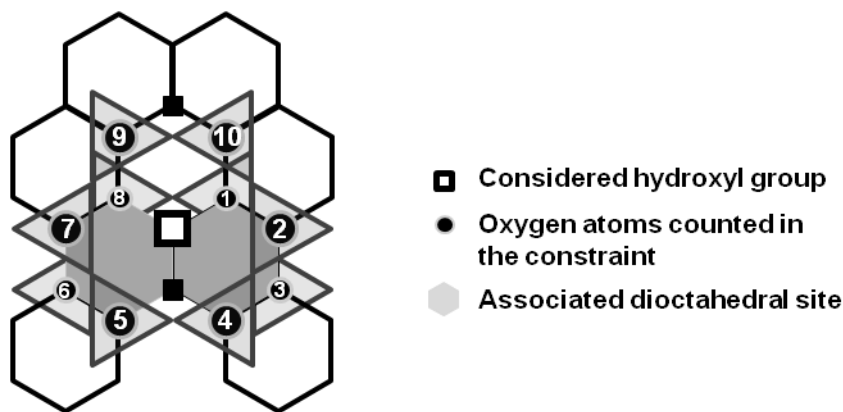


Figure 23: Structural components used for the determination of the constraint of a given hydroxyl group

One must note that this first approach remains a great simplification of the true nature of the distortion; all 10 oxygen atoms are considered equivalent so that aspects of directions of the distortions are neglected, and relative extents of distortion are locally averaged. However, taking into account the directionality would even further complicate the model, and would be highly elusive as the knowledge about structural parameters influencing dehydroxylation is limited. The simple approach used in the present model allows distinguishing each OH groups as a function of the local distortion. The local distortion is determined from SI values of the surrounding oxygen atoms. Therefore, the calculated constraint will also depend on the identity and state of the cations present in all the tetrahedral and octahedral sites connected to each of the counted oxygen atoms (figure 23). Another important aspect is that, following this approach, the formed water molecule will be always released, leaving lower coordinated sites after each step. Taking in consideration the release or conservation of the water would actually need decoupling the involved reaction (first H^+ adsorption, formation of H_2O molecule, and subsequent release), and thus introducing additional parameters. As knowledge about these phenomena is limited as well, introduction of these considerations would further complicate the model and remain too elusive. Moreover these phenomena are inferred to occur at advanced stages of reduction ($\sim 45\%$). Therefore, the present approach should remain consistent as the model is restricted to low reduction levels ($<40\%$ of total Fe content).

As the constraint is determined by averaging SI values, the ideal value is 2. This value will then start to decrease as soon as the local distortion increases. At a given reduction step, departure of a OH group will be effective if its constraint value falls under a fixed value. By analogy with the previously presented model (section 3.7.1), the constraint criteria actually acts like the empirical K_r parameter that relates the degree of dehydroxylation to the degree of reduction: its value determines whether negative charge increases or OH groups are released at each stage of reduction. As the constraint parameter only depends on local aspects, the value of the criteria should be always the same, regardless of the whole particle composition. Values of each constraint will be updated each time local changes (thus inducing changes in local SI) will be operated. Once values are known for each group, a procedure is introduced to determine which OH group(s) should be released at each reduction step. As describe above, loss of an OH group will lower the coordination of the dehydroxylated occupied octahedral sites, hence increasing back the SI values of each impacted oxygen atom and lowering local distortion. Because of the way the constraint is calculated, it is not only affected by local arrangements in the trioctahedral domain comprising the targeted OH group, but is also affect-

ed by local arrangement on a larger scale (around the trioctahedral domain). In a *tv*-framework, reduction of a given *cis*-octahedral Fe(III) site will actually not only influence the constraint on the OH groups(s) shared with the *cis*-neighbor, but also OH groups associated to its nearest octahedral neighbors. This aspect is depicted on figure 24, for the case of the perfect *tv*-dioctahedral system containing only 6 fold coordinated sites (which should be representative of the initial oxidized clay materials). Reduction of the Fe(III) site marked 1 will first lower SI of the apical oxygen atoms and hydroxyl groups marked 2. This will also increase the constraint applied on the hydroxyl groups associated to the reduced site (marked 2). Since the constraint of OH groups associated to his nearest octahedral neighbor (marked 3) partly depends on the SI of oxygen atoms n°2, changes in properties of site 1 will also affect constraint on hydroxyl groups 3 in a lesser extent. In the initial situation, as distortion will be mainly located around the reduced site, OH groups n°2 should be the most affected by changes in site 1 properties, and should be more likely to be released. Release of one of these two groups will further lower the constraint on the other hydroxyl group n°2, and also on the constraint on hydroxyl groups 3 and 4. As soon as the reduction mechanism will progress in the structure, more and more heterogeneities are going to appear in the structure: substitution by divalent cations and sites with low coordination values. Location and extent of distortions are thus going to evolve upon reduction, leading to situations where distortions (and so most constrained OH groups) won't be necessary located strictly around the site that has just been reduced but maybe around some of its neighbors (dark grey octahedral sites on figure 24). For this reason, at each reduction step, the constraint on OH groups marked 2-3-4 will be observed, and dehydroxylation will be operated in the most distorted area. If the minimal CI fall below the fixed constraint criteria (further referred as Ω_{OH}), the concerned OH groups is removed, and local changes (sites coordination, SI, constraint on remaining OH groups) are updated. Then, if the values of the CI of remaining candidates OH groups falls over Ω_{OH} , meaning that local distortion have been sufficiently lowered, then the mechanism will proceed to the reduction of another Fe(III) site in the structure. Otherwise, if values lower than the Ω_{OH} are observed in the CI of remaining candidates OH groups, then the concerned OH group will be removed, local changes updated, and remaining constraints observed again. This kind of loop has several implications. First, it implies that more than one OH groups can be potentially removed when one site has been reduced. Moreover, if OH groups like those marked 3 and 4 on figure 24 are removed; the constraint lowering will be also effective for some the OH groups figured with a grey square symbol (i.e. the release of constraint can operate on even larger scale than the single trioctahedral domain comprising the reduced site). Finally, the above description account for the normal *tv*-dioctahedral smectites where only *cis*-oct sites exist, and where each OH group is coordinated to two sites. If defects are present in the structure (occupied *trans*-site. or empty *cis*-sites), the shape of the constraint screen will change. The size of the screen is dependent on the number OH groups that are impacted by the potential release of the OH groups associated to the reduced sites. It will be thus adapted according to: i) type of transformed site (*cis/trans*), ii) number of OH groups associated to this site and iii) number of octahedral sites that are connected to each of these associated OH groups.

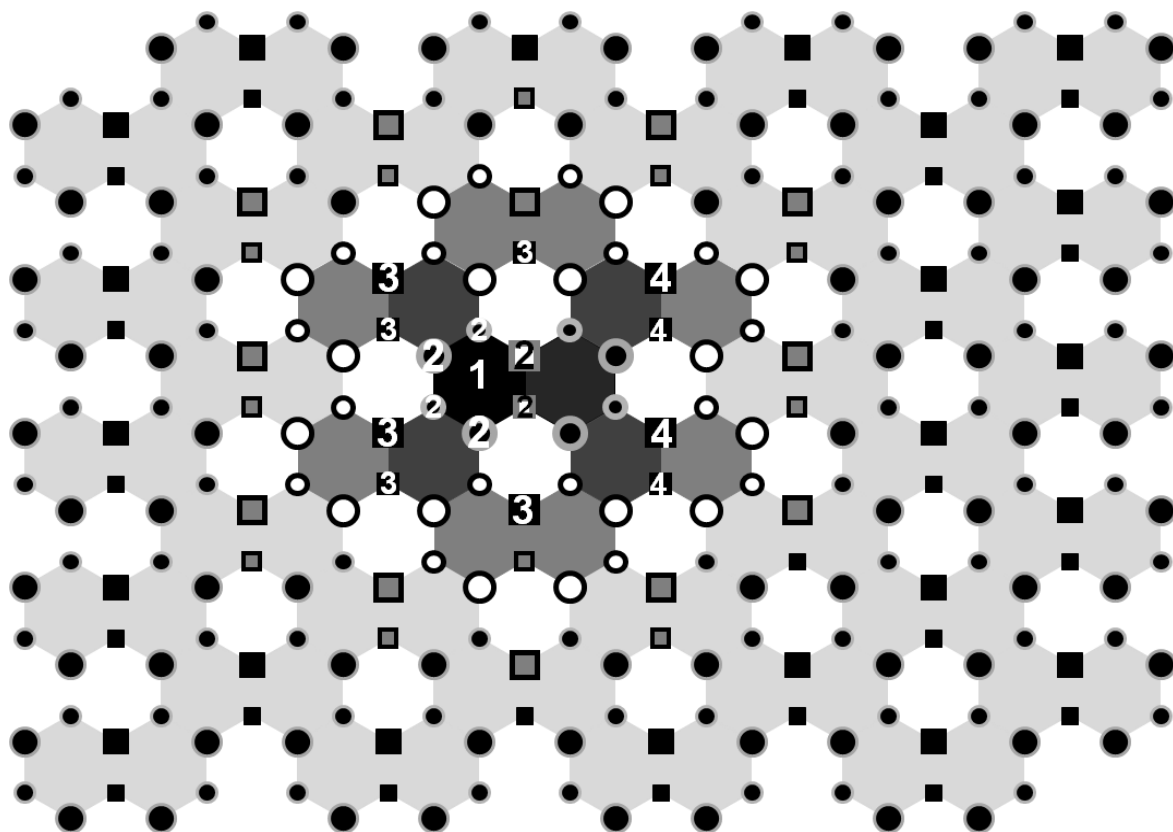


Figure 24: extent of the constraint field in a normal tv-dioctahedral framework.

Once all cations have been placed in the initial structure, both lattice distortion (related to oxygen atoms S.I.) and constraints (for each OH group) are calculated. Then, the entire structure is screened and OH groups which are found to be sufficiently constrained (depending on the fixed criteria Ω_{OH}) are removed. Depending on the extent of local distortions (related to identity and cationic arrangement within tetrahedral and octahedral layers) and on the Ω_{OH} value (which won't change along the entire reduction process), a certain number of OH groups could be removed before the reduction starts, further lowering the negative charge of the oxidized particle. Hence, a limited (or absent) loss should be a first indication of the stability of the built structure prior to reduction and of the consistency of the defined distortion/constraint related parameters.

4.4.3.3. Cation migration

Other important structural changes occur when advanced reduction levels are reached in Fe-rich *tv*-smectites. These changes have been inferred to be related to migrations of divalent cation from their initial *cis* position to the nearest vacant *trans* site [34], along the b-direction and only in *tv* framework. These migrations result in the formation of small trioctahedral clusters of divalent cations, hence compensating locally a part of the increased negative layer charge. Lacunas are also created in the former position of the displaced cation, resulting in highly under-saturated oxygen atoms present on the border of these lacunas, which are assumed to be compensated through adsorption of protons and formation of OH like groups (certainly sharing protons). Regarding the larger ionic radii of Fe(II) and the larger size of *trans*-sites, migration from *cis* – to *trans* position is also energetically favorable for Fe(II) as it would migrate to a less constrained position (ab initio, [235]). Reverse situation (i.e. migration of Fe(II) from *trans*- to *cis*) is less likely to happen. If all these phenomenon

are related to the reduction of a single octahedral Fe(III), the chain of mechanism results therefore in an over compensations of the negative layer charge increase. This should explain the observed dramatic changes in the trend of CEC vs. reduction level profile of iron rich smectites at medium reduction level (last paper). However, these structural changes are inferred to become more energetically favorable at advanced reduction levels, where lattice distortion becomes sufficient. (>30% reduction).

The number of OH groups that can be removed in a single reduction step, or around a same site, is not arbitrary limited. This number of OH sites will only depend on the evolution of local distortions and on the fixed constraint criteria. Therefore, application of the present model might lead to creation of 4 fold coordinated sites in some situations. As existence of such sites is not physically expected or experimentally demonstrated, other mechanism should be implemented in the model to preclude their existence. First mechanism would be the above described mechanism of cations migration followed by adsorption of protons on the 2 fold coordinated oxygen atoms that are present on the border of the holes (figure 25). This mechanism has been implemented in the model and can be authorized or not (further referred as “migration rule”). The second mechanism would be considering that 4-fold coordinated cations are released from the structure as soon as they are created, thus figuring the dissolution of octahedral cations. Physically, such dissolution should generate greatly under-saturated O_a , and even dangling tetrahedrons in the case of dissolution of two O_a sharing octahedral sites. This would require considering whether these tetrahedron would dissolve too, or whether structural changes are operated to compensate the great under-saturation generated by loss of octahedral cations. Both of these approaches would then consist in generating large holes of undefined geometry and edges in the structure. Little is known about clay edges chemistry and the present model considers an infinite particle. Thus second option surely merit further investigations (as dissolution of a small part of octahedral and tetrahedral cations is observed upon reduction), but the present version of the model does not consider such situation.

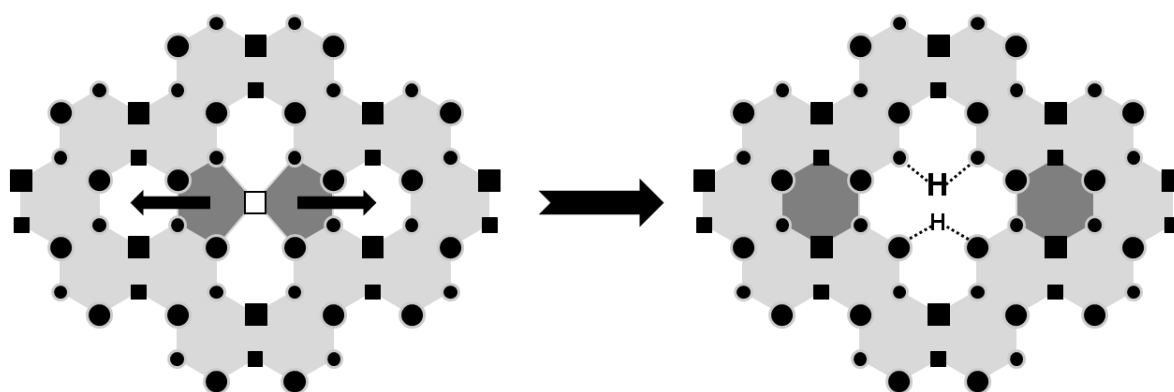


Figure 25: Migration of 4-fold coordinated cis-octahedral sites toward the nearest trans empty octahedral neighbor.

4.4.3.4. Octahedral iron reducibility

A formal approach for the choice of “reducible” sites requires taking thermodynamics into consideration and making proper evaluation of its reduction potential. The present procedure consists in stepwise reduction of structural Fe. Various Fe sites exposing different redox potentials are present. Given external redox potential (a virtual specie on the basal surfaces who give electrons) is uniformly

distributed and fixed to a value (E_h of surrounding solution), thermodynamics determines whether a given Fe(III) can be reduced or not. Kinetics imposes the order in which Fe(III) sites are reduced. In the present work, we assume that structural Fe(III) sites are reduced from the most thermodynamically reducible to the least reducible. One specific aspect of the RNNE mechanism is that the choice of the reduced sites is initially totally random. The RNNE mechanism considers implicitly that two kinds of Fe(III) sites exist in the structure. In fully oxidized state, each Fe(III) is readily reducible, meaning that they have exactly the same E_h . Once one Fe³⁺ has been reduced, a second kind of Fe³⁺ appears (with Fe²⁺ neighbor). These ones can't be reduced in the first domain, meaning that they have a lower E_h , and they are equivalent as sites are all considered equally reducible in the second part. To sum up, RNNE mechanism considers two structural Fe³⁺/Fe²⁺ couples: one with Fe³⁺ in Fe(III)-O-Fe(III) pairs and with Fe³⁺ in Fe(III)-Fe(III) pairs one with a lower E_h (independent of the number of Fe²⁺ neighbors).

Reduction of Fe(III) actually induces an increase of the cationic size and of the under-saturation of the coordinated oxygen, both of these phenomena concurrently increase the distortion of the site (and of its neighbor). The greater the induced distortion is, the greater is the energy required to accomplish the transformation. Hence, the basic principle is that the less initially distorted is a site, the easier it is to reduce. The model developed in the present study is based on this principle: reducibility of a Fe site taken as an indication of its formal reduction potential (E_h) was ascribed to the sum of the SI of its ligands. There, the reduction progresses by randomly selecting the reduced site among the population of site exposing the greater mean SI value at each reduction step. This reduction mechanism is further referred as Random Reduction following Maximum Sum of Valences (RMSV).

Contrary to establishment of constraint by averaging SI values, reducibility of a given Fe site is determined by summing SI values because coordination of a part of Fe(III) sites is going to decrease (upon dehydroxylation) prior to reduction. The present model considers that OH groups are strictly removed when dehydroxylation occurs, instead of staying as a water molecule in the ligands sphere. This should generate 5-fold coordinated Fe(III) sites, presumably in distorted trigonal bipyramidal symmetry. Thus, along with the co-existence of variably distorted 6-fold Fe(III) sites, 5-fold Fe(III) sites exposing exhibiting various distortions are also likely to be observed in the structure. Considering mean SI values (as what is done for the OH groups constraints) to evaluate the reducibility of the site would hence not be consistent, because it would consider 6-fold and 5-fold sites having the same mean value as equally reducible. Furthermore, in the same LCA, a 5 fold site exposes a much greater mean valence than a 6-fold one, because the lower coordination of the site induces a higher SI on all the oxygen atoms of the coordination sphere. Little is actually known about the existence and shape of the later sites in such structure upon reduction. In a first approach, we tentatively assume that most of the 5-fold coordinated sites are less reducible than 6 fold coordinated sites, because smaller and distorted. To distinguish between 5-fold and 6-fold octahedral sites, and make the formers more reducible, we ascribe its formal reduction potential (E_h) to the sum of the SI of its ligands. Doing so, only 5-fold coordinated site having sufficiently oversaturated ligands will be considered as more reducible than distorted 6-fold sites.

4.4.3.5. Tetrahedral iron reducibility

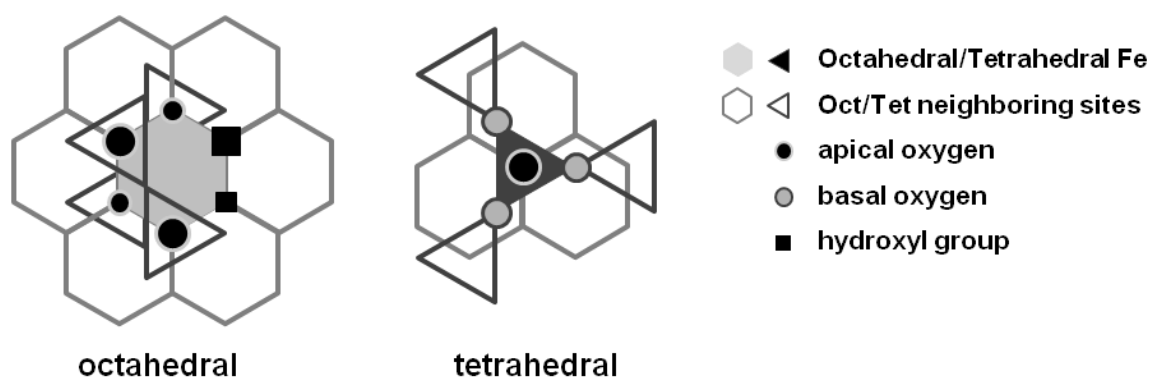


Figure 26: Structural components used in the determination of the reducibility of Festr

The previous considerations concern octahedral iron, but tetrahedral iron needs to be taken in consideration as well. Even if the model is devoted to simulate reduction process in low tet-Fe-bearing nontronites (namely SWa-1, GAN and NAu-1), noticeable amounts of Fe can still be inferred to exist in two of the tested structure (3% in GAN, 2% in NAu-1), and its redox behavior should be considered. Most studies on Fe_{str} redox behavior admit that tet-Fe can be reduced by chemical agents. However this iron is released from the structure since Fe(II) ion is too large to fit in a tetrahedral site of smectite. Moreover, some studies ([217, 232] and chapter 3) outline that part of this Fe is even reduced when low reduction levels are reached, meaning that a part of tet-Fe must be more reducible than a certain part of oct-Fe. Finally, these same studies outline that a greater presence of tet-Fe increases the reduction extent, meaning that tet-Fe promotes reduction of octahedral Fe. However, if preferential Fe release can be related to reduction of tet-Fe, little is known about what remains in the empty tetrahedral site. The most likely assumption is that protons adsorb on the basal and apical oxygen left under-saturated after the Fe(II) ion is gone, to form silanol hydroxyl groups. This would actually make sense; as such mechanism would have two major consequences. First, replacement of a trivalent cation of the tetrahedral layer by 4 protons would induce a decrease of the negative layer charge and of the lattice distortion in both octahedral and tetrahedral layer (stabilizing apical and basal oxygen). Moreover, decrease of the octahedral lattice distortion should locally increase the E_h of oct-Fe(III) coordinated to the stabilized apical oxygen, making them more reducible. This would explain how presence of significant amounts of tet-Fe enhances the reduction process. Thus tet-Fe reduction/dissolution would have the inverse effect of oct-Fe reduction: decreasing layer charge and distortions.

For the purpose of the present model, tet-Fe(III) reduction potential is dependent on value of SI of its ligands (like oct-Fe(III)). Nonetheless, the estimation of tet-Fe(III) E_h relative to oct-Fe(III) must account for the different natures of these two sites. Firstly, CFT predicts that relative energies of $5d$ orbitals (and so Δ_0) are lower and reversed (multiplied by $-2/3$). Accurate prediction of E^0 using CFT would be even more elusive than for oct-Fe(III) as required structural parameters (Δ_0 , distances and angles) are unknown, but also because the considered redox couple involves tet-Fe(III) and presumably $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$. In the tetrahedral layer, tet-Fe(III) sites appear to be more distorted than regular tet-Si(IV) sites. For these reasons, estimation of tet-Fe(III) should proceed differently than for oct-Fe(III). For the RMSV mechanism, E_h is defined by the sum of its ligands (figure 26) multiplied by a fixed correc-

tion factor. The correction factor is obtained by multiplication of two linear factors. The first correction factor (6/4) is required to make the sum of 4 SI values of tet-Fe(III) equivalent to a sum of 6 terms (as for 6-fold Fe(III)). On the investigated domains, the ideal value for SI of oxygen atoms coordinated to a 6-fold oct-Fe(III) is 2, while this ideal value is 1.75 for tet-Fe(III). This large difference makes tet-Fe(III) even less reducible than the largest part of oct-Fe if averaged SI values are directly compared. This correction factor can be envisioned as a distortion factor. Practically, the goal of this operation is to tune the reducibility of tet-Fe(III) relative to oct-Fe(III). For the calculations the value of this correction factor will presumably be around 1.14 (i.e. $2/1.75$), and will be adapted to fit the experimental data.

4.4.4. Model summary

Figure 27 sums up the way the algorithm works. All the calculations presented in this work were made on a particle having 99 rows (along b) and 100 lines (along a), i.e. 6600 occupied sites for a perfect dioctahedral system. The structure was always reinitialized (same composition, different arrangement) prior to start a new reduction pathway. As shown in the next applications, slightly crackling results are obtained (especially on CEC profiles), due (1) the stepwise progression of process site by site, (2) the dimension of system and (3) the resolution of the calculation (200 steps). Despite changing initial structural arrangements and reduction orders (both aspects implying pseudo-random draws), calculations on a same composition and using the same set of rules yield the same results within ~2% errors. As the model correctly converges, only single test of a given set of rules will be depicted on the presented figures.

In the present study, some structural parameters of interest (CEC, total Fe-content) are expressed in quantities (mmoles) of elements per mass (g) of material (including all structural and exchanged cations). One must note that the mass of the system was constantly updated at each state, as quantities of exchanged and structural (depending if dehydroxylation and/or dissolution of tet-Fe is considered) cations could vary. Na^+ is considered to be the exchangeable specie. Reported reduction levels are expressed in % of total iron content. When tet-Fe dissolution is considered, total quantity of structural Fe changes upon reduction, and in this case, reduction level deviates from strict linear increase. This may be however the case experimentally, because structural elements release has been shown to be slightly inhomogeneous upon reduction in such materials, despite absence of noticeable trace of tet-Fe ([56] and section 3.6.2). In the present work, octahedral cations dissolution is omitted and tetrahedral cation release is minored to low content of Fe. Reported scales for reduction extents can be therefore approximated to be linear in the following.

Synoptical diagram

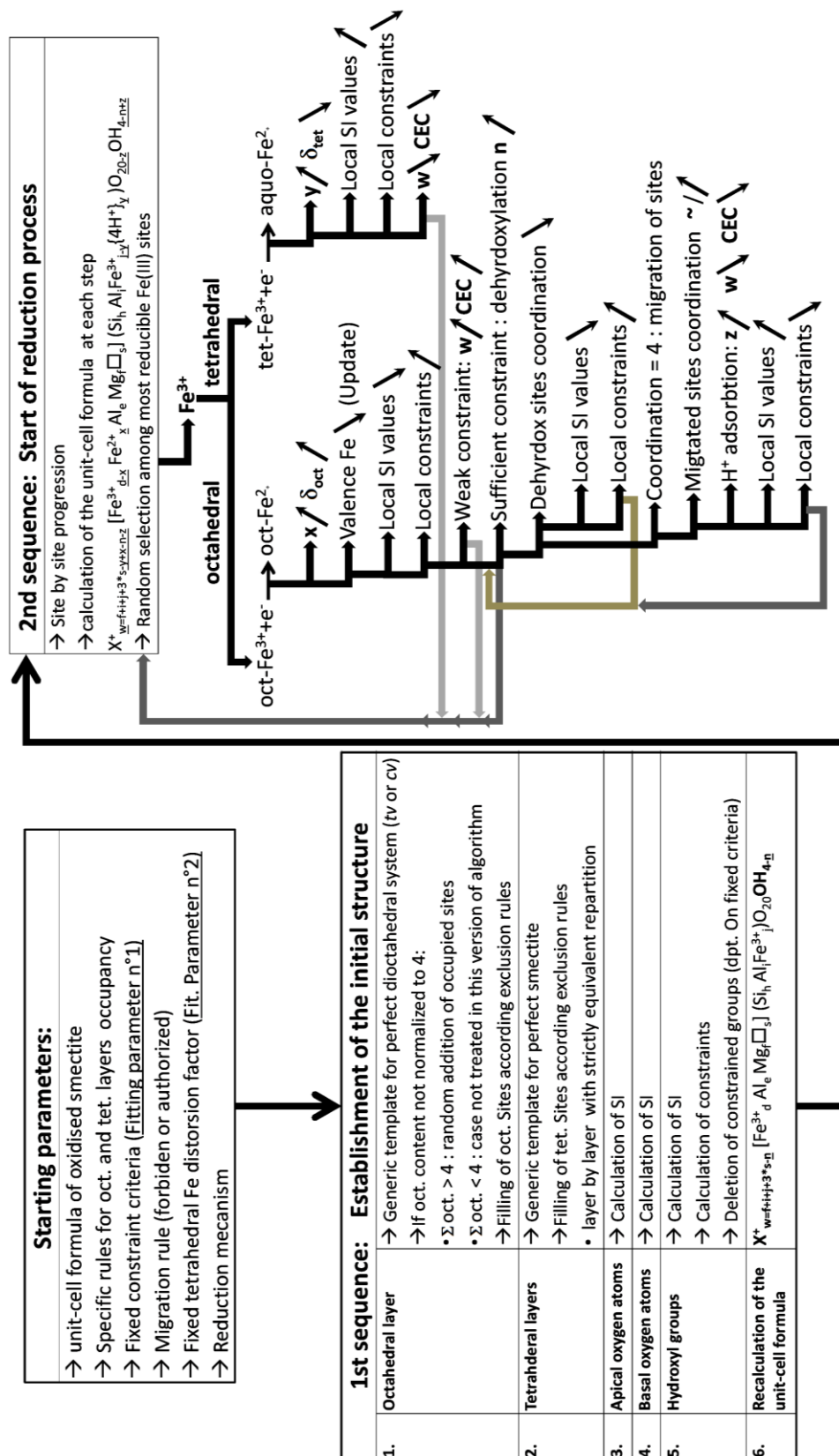


Figure 27: Synopsis of model algorithm

4.5. Results and discussion

4.5.1. Evaluation of tested mechanisms

Given the number of rules and mechanism, even simple, that can be activated or not, the model allows testing a large number of combinations, corresponding to a particular global mechanism. The present work is restricted to the low to mid reduction domain of low tet-Fe bearing nontronites, and will progressively expose some of the structural aspects that must be, to our knowledge, taken in consideration in order to build a more accurate model of the redox behavior of ferruginous smectites. Tested mechanisms will be evaluated with regards to the following rules:

- i) Generated oxidized particle must exhibit structural features (especially LCA) which can be supported (or at least not discarded) by existing spectroscopic observations.
- ii) Profiles of CEC vs. reduction level of ferruginous clays must be conveniently reproduced; at least the low to mid reduction level at this stage of development. This actually implies being able to model negative layer charge change upon reduction and thus all the induced structural transformations. The suggested mechanism must rely on experimental observations and has to be physically consistent.
- iii) Generation of Fe(II)-O-Fe(II) pairs must be avoided or minimized until all isolated Fe(III) has been reduced, i.e. including RNNE mechanism basic specificity.
- iv) Generation of 4-fold coordinated sites must be avoided or minimized.
- v) Generated reduced smectite structures must be supported (or, at least, not discarded) by existing experimental observations.

4.5.2. Solving problem of inconsistency between measured CEC and structural formula

The structures of the references that are used in the presented calculations are NAu-1, SWa-1 and GAN (table 14). Note that GAN and NAu-1 have been inferred to potentially contain traces of tet-Fe, respectively 3 and 2% [38-39], which are not indicated in the present formula. Presence of tet-Fe can however be introduced in the model if required. In that case, use of tetrahedral distortion factor will be required to make it more likely reducible on the restricted reduction domain. In the following, its presence is initially neglected.

Table 14: Unit cell formulas and negative layer charge of oxidized references structures

Sample	Unit cell formula (per $O_{20}OH_4$)	Σ_{oct}	Charge			Reference
			Tetra	Octa	Total	
GAN	$X_{0.70} [Fe_{3.73}Al_{0.19}Mg_{0.11}](Si_{7.12}Al_{0.88})$	4.02	-0.88	-0.05	-0.93	[3]
NAu-1	$X_{0.99} [Fe_{3.30}Al_{0.68}Mg_{0.06}](Si_{6.97}Al_{1.03})$	4.04	-1.03	0.04	-0.99	sec. 3.6.1
SWa-1	$X_{0.81} [Fe_{2.73}Al_{1.06}Mg_{0.26}](Si_{7.30}Al_{0.70})$	4.05	-0.70	-0.11	-0.81	[16]

By construction, RNNE mechanism respects **rule (iii)** and serves in the following as a basis for a first test of the model. The first aspect that should be addressed is how **rule (i)** could be correctly applied. In first instance, dehydroxylation is precluded. The resulting CEC profile should therefore

correspond the 1:1 relationship initially predicted in [205] (i.e. strict compensation of the negative charge increase by a CEC increase). Common approach for interpreting structural arrangement in dioctahedral smectites consist in recasting the octahedral content Σ_{oct} to 4 if different from this ideal value. This is the case for the three studied structures; all have octahedral content greater than 4 (table 14). So as an initial test, the model is applied to the 3 structures with a perfect dioctahedral framework (model line 1 on figure 28). This leads to important discrepancy between experimental and computed initial CEC value. This gap is further conserved upon entire reduction process. More consistent approach therefore needs taking into account the irregularities in the structure, namely presence of trioctahedral clusters in the three studied structures (randomly disposed in the present approach). Doing so, better results are obtained (model line 2 on figure 28) for calculation of the initial charge. Nonetheless, the presence of trioctahedral domains also implies the introduction of additional exclusion rules regarding how pairs and triplets of edge sharing octahedral cations are organized during the building of the octahedral frame. This is required to obtain structure agreeing with those inferred from spectroscopic analysis (e.g. minimizing (Fe-Mg)-OH pairs or trans-oct-Fe), i.e. to fulfill **rule (i)**.

Table 15 lists structural features theoretically observable by spectroscopic techniques. The first is the mean number of octahedral cations neighboring octahedral Fe, and associated distinction between heavy Fe or lighter Al/Mg, which can be inferred by Fe K Edge P EXAFS, with an error of 20%. The second concerns OH environments (octahedral neighbor) which can be inferred by IR spectroscopy. This method cannot ensure the detection of all the OH groups. Presented data are only for OH neighboring having probabilities > 1%. Finally, as discussed in our previous work (section 3.7.3), we support the idea that Mössbauer spectroscopy can distinguish between *cis*-Fe and *trans*-Fe. Therefore, last discussed structural feature concerns population of *cis* and *trans* oct-Fe in the structure. If no exclusion rule is applied, the generated structure shows specific structural features that have been inferred to be either not existing, either too rare to be detectable by adapted spectroscopic methods. The specific features concerned are underlined in table 15. Previous Fe K Edge P EXAFS studies of SWa-1 and GAN oxidized samples reported that the mean number of nearest octahedral neighbors ($\langle \text{NFe} \rangle$) was equal to 3 [35]. Whether this round number logically stems from the fact that a perfect dioctahedral systems served as basis of calculation, the value 3 can be taken as a reference value for $\langle \text{NFe} \rangle$, keeping in mind the large error bar associated (X%). Concerning OH neighboring, IR spectroscopy on oxidized SWa-1 [27, 29-31, 287], GAN [28, 288] and NAu-1 [288] suggest that (Fe-Mg)-OH pairs and (Fe-Fe-Fe)-OH triplet are unlikely to exist in their oxidized form. Dominantly detected spectral features are usually (Fe-Fe)-OH and (Fe-Al)-OH. Finally, as discussed in the previous paper, the quadrupole doublet that we attribute to presence of *cis*-oct-Fe is always absent from Mössbauer spectra of oxidized forms of NAu-1 (last paper, [17, 45, 217]), GAN ([15-16, 19, 211, 232, 234, 248, 289]) and SWa-1 ([37, 45, 61, 227, 232, 262]). A free disposition of octahedral cations results in existence of *cis* oct-Fe, and high value of $\langle \text{NFe} \rangle$, especially in SWa-1. (Fe-Mg)-OH pairs and (Fe-Fe-Fe)-OH triplets are largely present in the three structures as well (table 15).

Table 15: Structural features of the generated particles for free and an specifically ordered octahedral occupancy

Sample	NAu-1		GAN		SWa-1	
Oct. occupancy	Free	Ordered*	Free	Ordered*	Free	Ordered*
Fe neighboring (EXAFS type data)						
<NFe-Fe>	2.78	2.74	3.14	2.93	2.46	2.52
<NFe-AlMg>	0.61	0.38	0.25	0.28	1.18	0.63
<u>Total <NFe></u>	3.39	3.12	3.39	3.21	3.64	3.15
OH neighboring (probabilities, IR type data)						
(Fe ³⁺ , Fe ³⁺)-OH	0.61	0.77	0.78	0.89	0.38	0.60
(Fe ³⁺ , Al)-OH	0.25	0.12	0.08	0.02	0.30	0.18
(Fe ³⁺ , Mg)-OH	0.02		0.05		0.08	
(Al, Al)-OH	0.02	0.03			0.06	0.07
(Al, Mg)-OH					0.03	
(Mg, Mg)-OH					0.03	
(Fe ³⁺ , Fe ³⁺ , Fe ³⁺)-OH	0.05		0.07		0.05	
(Fe ³⁺ , Fe ³⁺ , Al)-OH	0.03	0.01	0.01	0.02	0.06	
(Fe ³⁺ , Fe ³⁺ , Mg)-OH				0.04	0.01	0.01
(Fe ³⁺ , Al, Al)-OH		0.02			0.02	
(Fe ³⁺ , Al, Mg)-OH		0.01		0.01	0.01	0.05
(Al, Al, Al)-OH		0.03				0.01
(Al, Al, Mg)-OH		0.01				0.07
Structural Fe sites (probabilities, Mössbauer type data)						
<i>cis</i> -Fe(III)	0.96	1	0.95	1	0.93	1
<i>trans</i> -Fe(III)	0.04	0	0.05	0	0.07	0
tet-Fe(III)	0	0	0	0	0	0

*ordered using “Mg-Al clusters” rule (described below)

Various constrained octahedral occupancies could be envisioned to obtain structures that are more consistent. In the present work, a simple exclusion rule applied during filling of octahedral layer has been set up in order to reduce occurrence of unlikely structural features. It consists in filling the octahedral layer in the order of the number of nearest neighboring octahedral cations, and by selecting cations preferentially in the order $\text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{2+}$ (further referred as “Mg-Al clusters” rule). Doing so, the obtained structure presents island of trioctahedral clusters (mostly Mg/Al) centered on Mg cations and surrounded by a more homogeneous dioctahedral network containing predominantly Fe and less Al cations. Use of such configuration yields more consistent results as the previously unlikely spectral features are suppressed (table 15). Considering presence or absence of tet-Fe has no impact at this stage as the value of the negative charge is independent from iron location and because its presence has been inferred to be very low in NAu-1 and GAN (under detection limits of EXAFS and Mössbauer)

4.5.3. Matching measured CEC changes and reduction level

Agreement with **rule (ii)** can be investigated provided that the initial structure is now properly defined (correct initial charge and relevant structural configuration). For that, dehydroxylation needs to be activated, and criterion value of constraint criterion Ω_{OH} must be defined. Its value is determined by best fitting of experimental data. Calculated CEC profile deviates from linear relationship as soon as constraint criteria is increased (i.e. dehydroxylation is favored), starting from 1.7. Theoreti-

cally, the value should be univocal and independent from the considered structure. Results from the test of RNNE mechanism, with a value of 1.868 for Ω_{OH} are shown for the three structures (model line 3 on figure 28). Present work is restricted to moderate reduction level in nontronites, i.e. domain where CEC profile exhibit curvilinear increase. The dual x axis displayed on figure 28 enables identifying what reduction extent limits the moderate reduction domain for each structure: ~60% for SWa-1 and ~30% for GAN and NAu-1. Results show that the RNNE mechanism does not yield a correct curvilinear profile and/or that the diverse sets of data cannot be fitted with a single value of Ω_{OH} . One other issue of this mechanism is that it generates a great number of 4 fold coordinated site (figure 29.A). Migration has not been introduced at this modeling stage. RNNE mechanism leads to a selection of most reducible Fe site that is too arbitrary, resulting in an inhomogeneous dehydroxylation and in a great number of 4 fold coordinated sites. This model can however serves as perfect case concerning appliance **to rule (iii)**, i.e. progression of reduction initially excluding generation of Fe(II)-O-Fe(II) pairs (figure 29.B). Experimentally, intensity of visible light absorbance band (~730nm) is assumed to be accounting for population of such pairs [33]. RNNE mechanism has been inferred partly from the observation that this band is absent in oxidized state, then appears and shows a monotonous increase until a sufficient reduction level is reached, followed by a monotonous decrease down to disappearance at complete reduction. figure 29.B can therefore be interpreted of as diagram of the variation in intensity of this band upon reduction, with RNNE mechanism representing the peak shaped extreme case. Shifts between profiles of the three samples are related to their different iron to octahedral cations ratio and to organization of the octahedral layer. For a given structure, deviation from RNNE progression is graphically translated by shifting and flattening of the peak toward higher reduction extent. This can even be accompanied by apparition of secondary peak on the diagram as well, if the reduction mechanism erratically alternates between generation of Fe(III)-O-Fe(II) and generation of Fe(II)-O-Fe(II) pairs.

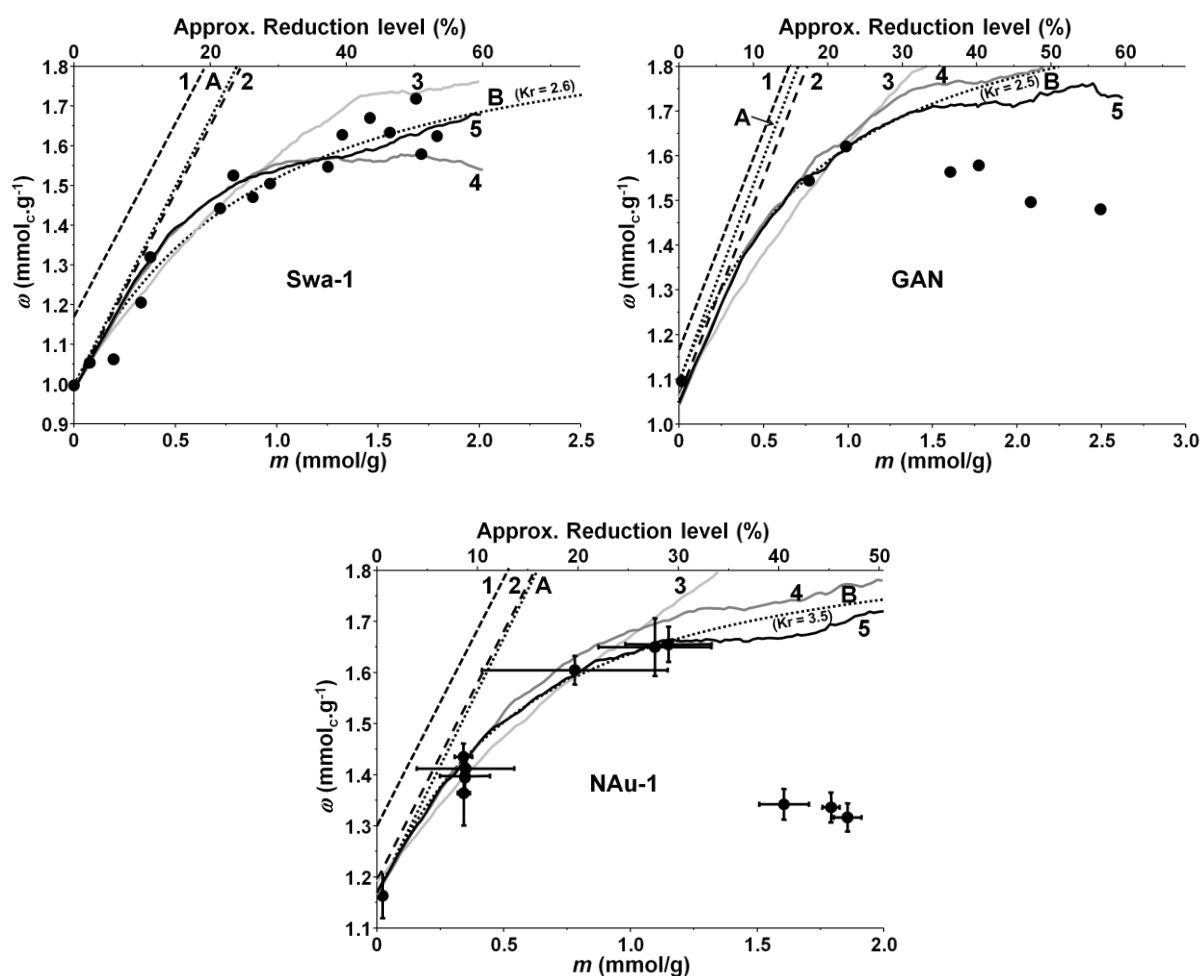


Figure 28: Variation of CEC as a function of the amount of structural Fe(II). Experimental data from [190] (SWA-1), [3] (GAN) and section 3.6.3 (NAu-1). Point lines: Kr empiric models. A: strict compensation of reduction level by CEC increase (1:1) [204-205]; B: varying constant ratio of dehydroxylation per reduced Fe site with adapted Kr values (last paper). Dashed and solid lines: algorithmic calculation. 1: no dehydroxylation (1:1) + octahedral content renormalized to four. 2: no dehydroxylation (1:1). 3: RNNE mechanism (with $\Omega_{OH} = 1.868$). 4: RMSV mechanism (with $\Omega_{OH} = 1.898$). 5: RMSV mechanism (with $\Omega_{OH} = 1.898$, migration and redox active tetrahedral iron)

Use of RMSV mechanism with slightly higher Ω_{OH} (1.898) yields better results for the three structures regarding calculation of negative layer charge and generation of 4-fold coordinated sites. Resulting CEC profiles are more curvilinear than previously with RNNE mechanism (model line 4 on figure 28). Furthermore, compared to RNNE, number of 4-fold coordinated sites is divided by 2 with RMSV mechanism, whereas migration is still not activated. Further improvement of CEC fit can be obtained by activating migration and taking in consideration redox activity of a part of tet-Fe (model line 5 on figure 28). Activation of migration satisfactory lowers the generation of 4-fold coordinated site toward value lower than 1%, yielding better agreement with **rule iv**. Although such population was already weak for NAu-1 and GAN on their respective reduction domain of interest (limited to 30%), activation of migration was necessary for SWa-1, to lower generation of 4-fold coordinated sites observed over 40% reduction. Doing so also improves CEC profiles of SWa-1 at these reduction

extents (model line 5 on figure 28). Involvement of tet-Fe concerns GAN and NAu-1 (respectively 3 and 2%, as suggested by [38]), given tet-Fe has always be assumed to be inexistent in SWa-1. Taking tet-Fe into consideration slightly improves CEC profiles, especially for NAu-1 sample. Further addition of exclusion rule for tetrahedral layer cation occupancy (avoiding trivalent neighbors) does not induce significant changes in results. At this stage of model development, the best fitting set of parameters is therefore: i) strict use of structural unit formula inferred from analysis (no renormalization of octahedral occupancy), implying ii) introduction of trioctahedral clusters if required ($Mg > Al > Fe$), iii) reduction following RMVS mechanism iv) authorization of migration of 4-fold coordinated site toward higher coordinated neighboring vacant site v) involvement of tet-Fe.

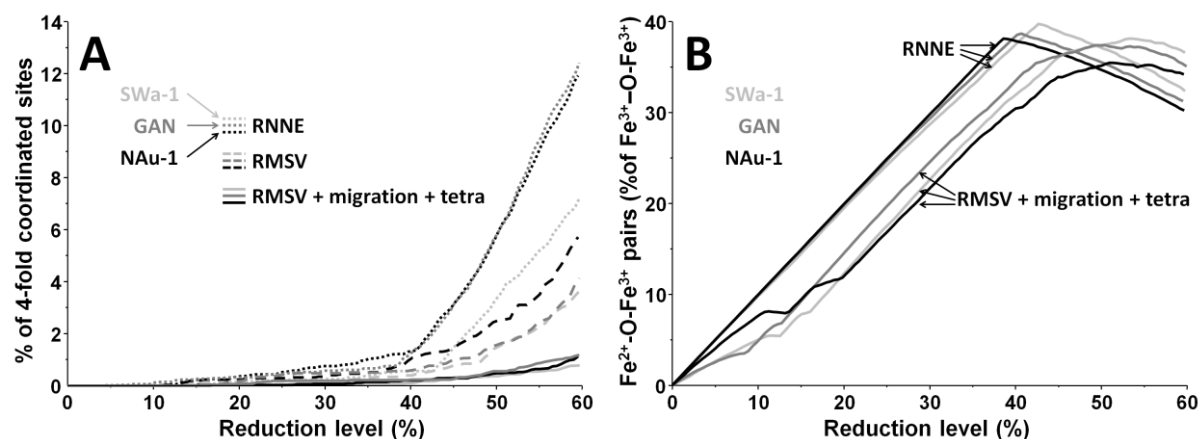


Figure 29: A. percentage of 4-fold coordinated octahedral sites as a function of reduction level. B. percentage $Fe(II)$ -O- $Fe(III)$ pairs as a function of reduction level.

Resulting profiles are also remarkably similar to the ideal one, regarding generation of $Fe(II)$ -O- $Fe(III)$ pairs (i.e. deviation from RNNE mechanism, figure 29.B). RMSV mechanism results only in a slight offset of 7% for the three structure and some small peaks at low reduction levels (between 10 and 20% reduction level). This feature gives additional support for consistency of the present set of model parameters. Note that even if RMSV remains simplistic, these results corroborates that relating redox behavior of individual Fe structural sites to the distortion in their local environment is a valuable approach for understanding redox behavior of structural Fe in smectites.

4.5.4. Relating a structural model to empirical K_r parameter values

In our previous empirical model, a constant, K_r is used to define the relative extent of dehydroxylation and CEC increase upon reduction extent, more precisely upon increase of divalent cation octahedral content. Although an ideal fit of each data set needed to adapt K_r value, experimental results showed that CEC profiles could be satisfactory fitted with a single value of K_r of approximately $3 \text{ g} \cdot \text{mmol}_c^{-1}$. Better fit can be obtained with K_r values of 2.5, 2.6 and 3.5 respectively for GAN, SWa-1 and NAu-1 (figure 28.B). We concluded that this parameter was related to specific structural features of a given sample and specific aspects of reduction of Fe in clays, and that the similarly close values for GAN, SWa-1 and NAu-1 should be related to their vey similar structures (high Fe content, high charge, mostly tetrahedral, low tet-Fe content). The theory does not exclude that K_r might either not be strictly constant upon reduction (limited to moderate) for a given structure. As present model consist in estimating extent of dehydroxylation upon reduction and deducing CEC increase,

results obtained in the present study with the best fitting set of parameters have been used to calculate back the corresponding “instantaneous” K_r values at each reduction step (figure 30.A). “Instantaneous” K_r values were found to vary as a function of reduction progress with their mean value being very consistent with the optimal empirical K_r values. Moreover, variations of K_r are limited to a narrow range of values supporting the use of a single value for use in further macroscopic model of clay reduction.

A second interesting feature of the present model is revealed when plotting the average Fe reducibility (determined according RMVS rule) against reduction extent, and comparing results obtained between the three compositions. Experiments reveal that Nau-1 is globally less reducible than SWa-1 and GAN (comparing 3.6.2 and [3, 56, 190]). Moreover, reduction has been evidenced to be significantly faster in SWa-1 than in GAN [27-28]. Results obtained with present model interestingly classify the reactivity toward reduction in the same order: SWa-1 > GAN > NAU-1 (figure 30.B). This trend must be connected to their individual structural characteristics (table 14). Their total iron content (m_{tot}) classify them in the order of SWa-1 < NAU-1 < GAN, thus m_{tot} may not be the main factor determining their relative redox behavior. Contrary to the behavior assumed for high-tet Fe bearing nontronites (section 3.7.3), presence of small amount of tet-Fe (2% in NAU-1, 3% in GAN) do not enhance the reducibility of the present sample as the most reducible SWa-1 sample is assumed to contain the least amount of tet-Fe. Interestingly, the main factors influencing the relative reducibility of the present sample appear to be the global net negative charge and its localization. Their relative reducibility are classified in the reverse order as their global net negative charge (NAU-1 > GAN > SWa-1). More precisely, their reducibility are classified in the reverse order of their negative tetrahedral charge (NAU-1 > GAN > SWa-1), and in the same order of their negative octahedral charge (SWa-1 > GAN > NAU-1).

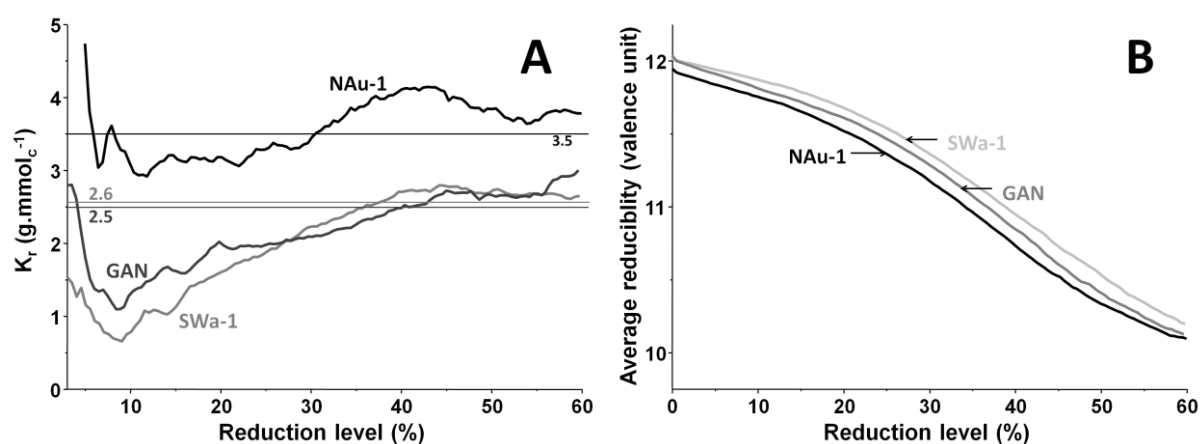


Figure 30: A. computed “instantaneous” K_r value as a function of reduction level. B. Reducibility as a function of reduction level.

4.6. Conclusions

The present algorithm constructs a virtual smectites particle and then simulates its chemical reduction in order to model the structural changes implied by Fe_{str} redox changes. Its application to moderately reduced low tet-Fe bearing nontronites successfully allows simulating their CEC changes

and distinguishing between their relative redox behaviors. The underlining model tends to assemble the different current knowledge concerning the structure of oxidized smectites, their structural Fe reduction and the various structural changes linked to its reduction (e.g. dehydroxylation, migration, dissolution of tet-Fe). The thermodynamic aspects governing those processes are all related to the lattice distortion, simply using bond-strength approximation at this stage of development. Successful application to low-tet Fe nontronites, along with quickness of the calculation, demonstrates that the present approach worth being further developed: using 3D structure, more appropriate crystallographic parameters, increasing complexity in estimation of lattice distortion (adding directionality, angles), taking account of more structural changes (e.g. dissolution of structural cation) and considering the presence of edges in the structure, associated to its assumed specific chemistry. This algorithm should then serve as a basis for a more elaborated model allowing computing the redox behavior of clays on the full reduction domain, extending the simulation to other types of smectite structure (cv, high tet-Fe, octahedral charge) and as to the reverse process (re-oxidation) as well.

4.7. Acknowledgements

J.H acknowledges fundings from “L’institut Carnot BRGM” for his Ph.D. thesis grant. This research benefited also from partial funding from the European Atomic Energy Community Seventh Framework Programme [FP7/2007-2013] under grant agreement n° 212287, Collaborative Project Recosy.

5. Perspectives : du modèle structural au modèle thermodynamique

5.1. Objectif de ce chapitre

Une meilleure connaissance des principes gouvernant les propriétés redox, du point de vue thermodynamique, du Fe_{str} permettrait de mieux appréhender les phénomènes cinétiques qui génèrent la variété de processus redox impliquant le Fe_{str} , comme par exemple la réaction d'argiles avec des réducteurs (ou oxydants) moins « agressifs » que la dithionite (bactéries [57, 217, 290-291], Fe(II) en solution [58], diverses espèces redox organiques et inorganiques dont l'hydrogène [6, 8, 208, 292]).

L'objectif de ce chapitre est ainsi de décrire de façon quantitative les données de réduction (et d'oxydation) du fer structural en fonction des conditions du milieu. Pour cela il est nécessaire de développer une approche thermodynamique des réactions redox dans les feuillets argileux. Plusieurs conditions sont nécessaires à l'établissement d'un modèle thermodynamique. Premièrement, il s'agit d'identifier chacun des paramètres qui gouvernent le processus global d'oxydo-réduction du Fe_{str} dans les deux sens (réduction et oxydation), étant donné qu'un modèle thermodynamique ne peut se construire que sur la description de réactions réversibles. Dans le cas de la réduction chimique par de puissants agents réducteurs de types dithionite, les précédents chapitres montrent que la réaction de réduction progresse de manière plutôt homogène au sein de la structure, et est accompagnée de transformations structurales dont l'étendue et la réversibilité vont dépendre de l'état d'avancement de la réaction de réduction dans la structure. Les conditions de réversibilité restent à déterminer ce qui fait l'objet de la première section de ce chapitre. Une fois que ces conditions sont établies, la suite du chapitre a pour but de montrer comment les paramètres structuraux obtenus dans les chapitres précédents peuvent aider à construire un tel modèle sur un champ d'applicabilité restreint par la condition de réversibilité. Puis quelques pistes sont explorées dans le but d'améliorer la justesse et d'étendre le champ d'applicabilité des modèles développés.

5.2. Conditions de réversibilité des réactions d'oxydo-réduction

Les résultats expérimentaux obtenus durant cette thèse mettent en lumière un aspect très particulier du mécanisme de réduction dans les nontronites : celui-ci semble opérer en deux phases distinctes. Durant la première phase, correspondant à une réduction modérée, la charge négative de l'argile augmente et le feuillet octaédrique subit une déhydroxylation de plus en plus intense. Passé un niveau de réduction limite (de 10-100% selon certains paramètres structuraux, entre autres, teneur totale en fer, localisation et charge), la dissolution préférentielle du fer et la migration de cations dans la structure ont pour conséquence que la charge négative de l'argile n'augmente plus mais

semble au contraire diminuer avec le niveau de réduction (figure 31). La comparaison de spectres IR d'argiles réduites, à des niveaux modérés ou très élevés, puis ré-oxydées, suggère que ces changements structuraux significatifs sont susceptibles de demeurer après ré-oxydation et ne sont donc pas réversibles [27-29]. Par opposition, la première phase (augmentation de la CEC et simple déhydroxylation) correspondrait à des réactions supposées réversibles [51]. Si la déhydroxylation n'était pas un phénomène réversible, la baisse de CEC devrait entièrement compenser la baisse de charge négative lors de la ré-oxydation d'une argile modérément réduite entraînant une diminution linéaire de la CEC lors de la ré-oxydation. La CEC de l'argile ré-oxydée serait alors inférieure à celle de son analogue native (avant réduction). Peu d'études se sont intéressées à ce cheminement redox particulier dans des nontronites (*i.e.* réduction modérée suivie de ré-oxydation), et plus particulièrement à ses effets sur la charge négative de l'argile et l'état d'hydroxylation des feuillets octaédriques. Ceci peut s'expliquer par la difficulté expérimentale de maîtriser le niveau de ré-oxydation de l'argile. Les mesures de CEC effectuées sur deux échantillons de nontronite GAN modérément réduits puis ré-oxydés montrent bien une diminution de la CEC lors de la ré-oxydation d'une amplitude similaire à l'augmentation de la CEC lors de la réduction [3] (figure 31). Le fait que les points ré-oxydés se trouvent sur la même courbe $CEC=f(\text{réduction})$ que les points obtenus lors de la réduction de l'argile native est peut être fortuit et ne permet pas d'affirmer à lui seul que la réaction de ré-oxydation correspond à un chemin de réversibilité de la réaction de réduction (cf. les différents chemins visibles sur la figure 32). Le faible volume de données expérimentales disponibles [3, 27-29] permettent d'éliminer le cas d'une stricte compensation de la baisse de charge par une baisse de la CEC (pointillé orange sur la figure 32). Ces mesures indiquent qu'un mécanisme compense la baisse de charge négative de charge induite par la ré-oxydation. Cet autre mécanisme compensateur peut tout à fait être interprété comme un phénomène de ré-hydroxylation de la structure (reformation de groupements OH⁻). Les preuves expérimentales pouvant soutenir une telle hypothèse proviennent principalement de spectroscopies IR réalisées sur des argiles réduites puis ré-oxydées [27-29]. Les résultats de telles mesures montrent une nette diminution de l'enveloppe des bandes d'absorption attribuées aux groupements OH au cours de la réduction, et au contraire une ré-augmentation, bien que partielle, de cette enveloppe au cours de la ré-oxydation. Si l'on part du principe que cette méthode permet de détecter la grande majorité des groupements OH présents dans la structure, et que les changements globaux d'absorptions IR ne sont pas seulement dus à une perte ou un gain d'activité IR de certains groupements OH, alors ces résultats confirment que l'état d'hydroxylation d'une argile peut évoluer dans les deux sens au cours de cycles redox.

Dans ce qui suit, on considérera que les changements structuraux opérés durant la première phase de réduction (augmentation de CEC et déhydroxylation), peuvent être supposés comme réversibles, ce qui est un pré-requis pour une interprétation par modélisation thermodynamique des réactions. Cette restriction signifie donc que seulement une petite fraction des résultats issus de [37, 45] peuvent être repris. Dans cette optique, seules les mesures de potentiel redox réalisées sur l'argile native réduite à des niveaux modérées (< 60 % supposée pour SWa-1) s'avèrent intéressantes (figure 15). Celles obtenus sur des argiles préalablement trop fortement réduites puis ré-oxydées (et ainsi de suite) nécessitent la prise en compte d'un certain nombre de processus supposées irréversibles et qui dépassent dans tout les cas le champ d'applicabilité des modèles proposés dans cette thèse.

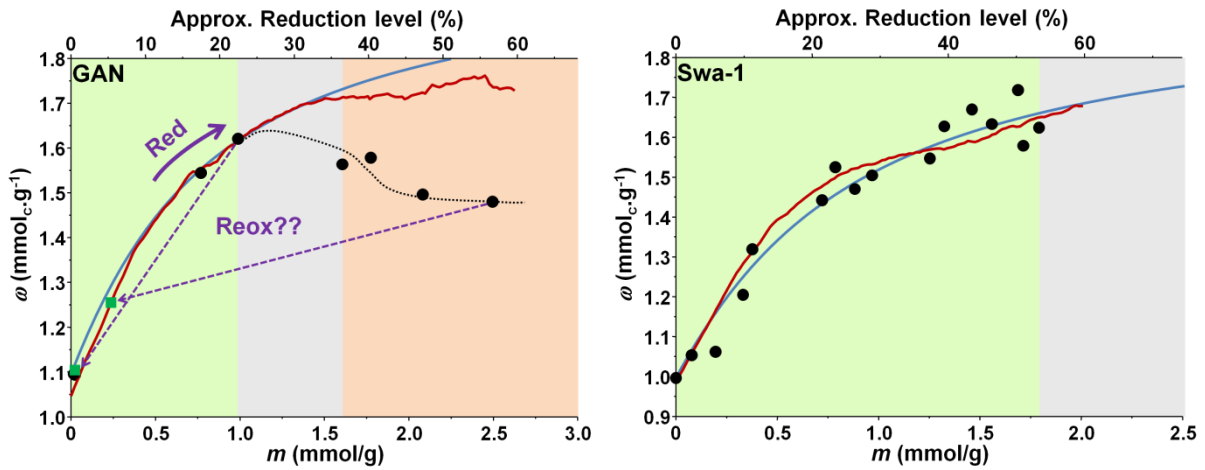
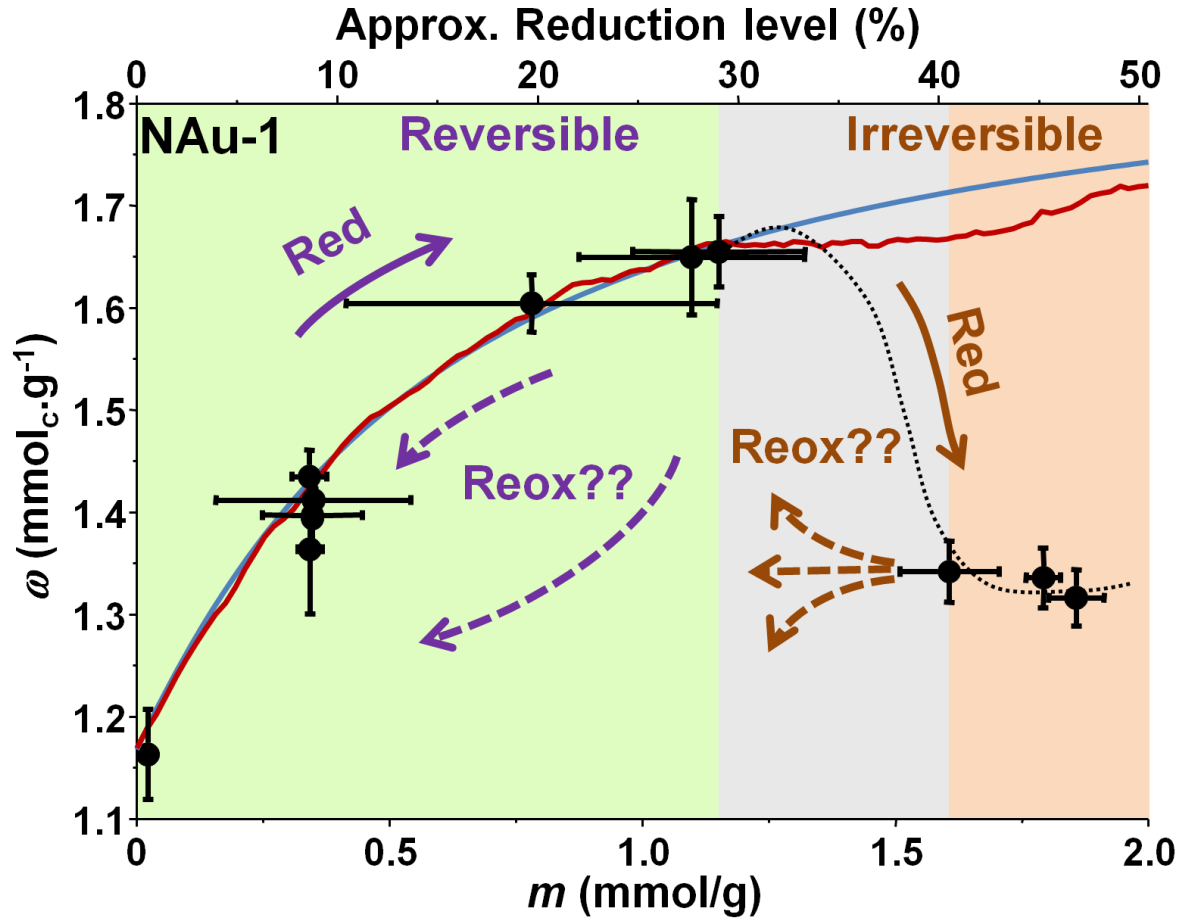


Figure 31 : Evolution de la charge négative d'une argile (mesurée par sa CEC) en fonction du niveau de réduction du Fe_{str} (dans le sens de la réduction). Point expérimentaux issus de cette thèse (NAu-1), de [3] (GAN) et de [190] (SWa-1). Pour GAN, les flèches désignent deux échantillons qui ont été réduits puis ré-oxydés (O_2) [3]. Les lignes correspondent aux résultats obtenus avec le modèle empirique (bleu, cf. section 3.7.1) et l'algorithme structural (rouge, cf. section 4.5.3).

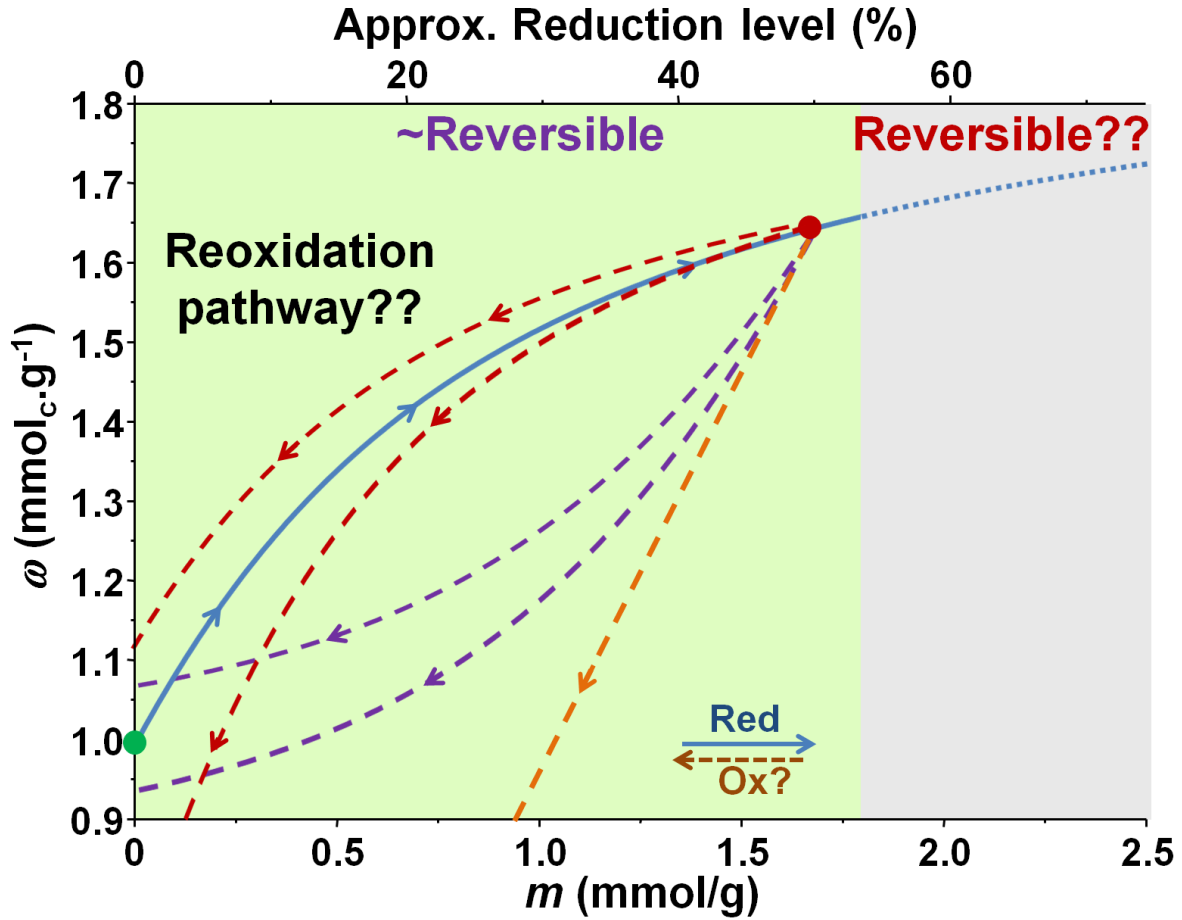
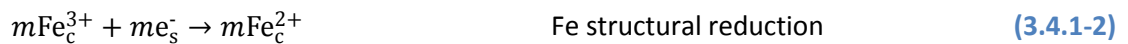


Figure 32 : Plusieurs cheminements possibles pour l'évolution de la charge négative d'une nontronite (du type de SWa-1) lors d'une ré-oxydation d'un échantillon préalablement modérément réduit. Ligne Bleu : modèle empirique (chapitre 3) pour l'échantillon de SWa-1 étudié par [190] lors de la réduction. Orange : baisse linéaire de la CEC lors de la ré-oxydation. Rouge : obtenue par le modèle empirique en variant la valeur de K_r et/ou de ω_b . Violet : obtenue par le model empirique, en inversant la relation (3.7.1-1) (*i.e.* en intervertissant les termes n_i et p), et en variant les valeurs de K_r et/ou de ω_b .

5.3. Description thermodynamique de la réduction / oxydation des argiles

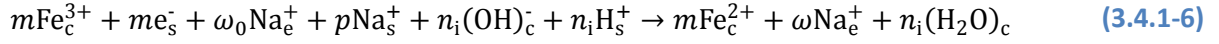
5.3.1. Introduction

Dans un domaine de réduction limité à la « zone de réversibilité » (figure 31), le mécanisme de réduction du Fe_{str} peut s'écrire (cf. chapitre 3) :





$$m = p + n_i \quad (3.4.1-5)$$



Une tentative d'approche thermodynamique basé sur un mécanisme similaire peut être trouvée dans la littérature [293]. Cette approche thermodynamique est décrite dans la section suivante pour en montrer les incohérences que nous tentons de résoudre par la suite.

5.3.2. Etude de Favre et al. (2006)

Cette partie présente les travaux de Favre *et al.* [293] sur les propriétés redox du fer structural (Fe_{str}) contenu dans les smectites et l'impact des changements de l'état redox de Fe_{str} sur la CEC de l'argile. Les équations d'oxydoréduction du Fe_{str} de [63] sont reprises par Favre pour calculer son potentiel redox formel d'électrode (E_h). Il s'agit des équations décrites dans le chapitre 3, équation (3.4.1-1) à équation (3.4.1-18).

L'équation de Nernst devrait permettre de calculer la force électromotrice de la réaction de réduction de l'argile (réaction de demi-pile (3.4.1-6)) à l'équilibre et à 25°C:

$$E_H = E^0 + \frac{RT}{mF} \ln \frac{\{\text{Ox}\}}{\{\text{Red}\}} \quad (5.3.2-1)$$

où $\{\text{Ox}\}$ et $\{\text{Red}\}$ représentent respectivement les activités totales des formes oxydée et réduite. Une première approximation est réalisée en posant que l'activité totale d'une espèce est donnée par sa concentration. Ce qui simplifie l'équation (5.3.2-1) :

$$E_H = E^0 + \frac{RT}{mF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (5.3.2-2)$$

Dans cette expression, le potentiel standard est alors noté E_0 au lieu de E^0 (selon la convention de Clark, [294]). Cette équation est ensuite appliquée à la réaction (3.4.1-6) en supposant que l'activité des phases solide est égale à 1, et la relation suivante est donnée:

$$E_H = E_0 - \frac{0,059}{m} \log(K) \quad (5.3.2-3)$$

avec :

$$K = \frac{1}{[\text{Na}_s^+]^p \cdot [\text{H}_s^+]^{n_i}} \quad (5.3.2-4)$$

ou encore :

$$\log(K) = -p \cdot \log([\text{Na}_s^+]) - n_i \cdot \log([\text{H}_s^+]) \quad (5.3.2-5)$$

Dans l'article de Favre *et al.* [294], les calculs qui mènent à l'équation (5.3.2-3) ne sont pas détaillés. Une petite ambiguïté naît du fait que l'on puisse confondre la constante K donnée par l'équation (5.3.2-3) avec la constante de réaction de l'équation (3.4.1-6). Pour plus de clarté, le détail

des calculs est donné ici, en partant de l'expression de la constante réactionnelle de l'équation (3.4.1-6) (que nous notons K_1 pour ne pas la confondre avec la constante K de l'équation) :

$$K_1 = \frac{\{\text{Fe}_c^{2+}\}^m \cdot \{\text{Na}_e^+\}^\omega \cdot \{\text{H}_2\text{O}_s\}^{n_i}}{\{\text{Fe}_c^{3+}\}^m \cdot \{\text{e}_s^-\}^m \cdot \{\text{Na}_e^+\}^{\omega_0} \cdot \{\text{Na}_s^+\}^p \cdot \{\text{OH}_c^-\}^{n_i} \cdot \{\text{H}_s^+\}^{n_i}} \quad (5.3.2-6)$$

Les approximations suivantes sont alors formulées [293]:

$$\{\text{Fe}_c^{3+}\} = \{\text{Fe}_c^{2+}\} = \{\text{Na}_e^+\} = \{\text{OH}_c^-\} = 1 \quad (5.3.2-7)$$

$$\{\text{H}_2\text{O}_s\} = 1 \quad (5.3.2-8)$$

$$\{\text{e}_s^-\} = [\text{e}_s^-] \quad \{\text{Na}_s^+\} = [\text{Na}_s^+] \quad \{\text{H}_s^+\} = [\text{H}_s^+] \quad (5.3.2-9)$$

Les activités des phases solides sont ainsi supposées égales à 1 (5.3.2-7). L'eau étant le solvant, son activité est aussi posée comme égale à 1 (5.3.2-8) et les activités des phases en solution sont supposées égales aux concentrations en première approximation (5.3.2-9). La constante réactionnelle devient alors :

$$K_1 = \frac{1}{[\text{e}_s^-]^m \cdot [\text{Na}_s^+]^p \cdot [\text{H}_s^+]^{n_i}} \quad (5.3.2-10)$$

Les calculs suivant mènent ensuite à l'expression (5.3.2-3) :

$$\ln(K_1) = -\ln([\text{e}_s^-]^m) - \ln([\text{Na}_s^+]^p) - \ln([\text{H}_s^+]^{n_i})$$

$$\ln(K_1) = -m \cdot \ln([\text{e}_s^-]) - p \cdot \ln([\text{Na}_s^+]) - n_i \cdot \ln([\text{H}_s^+])$$

$$\frac{RT \ln(10)}{mF} \cdot \log(K_1) = -\frac{RT \ln(10)}{F} \cdot \log([\text{e}_s^-]) - p \cdot \frac{RT \ln(10)}{mF} \cdot \log([\text{Na}_s^+]) - n_i \cdot \frac{RT \ln(10)}{mF} \cdot \log([\text{H}_s^+])$$

$$\frac{RT \ln(10)}{mF} \cdot \log(K_1) = E_0 \quad \frac{RT \ln(10)}{F} \cdot \log([\text{e}_s^-]) = E_h$$

$$E_h = E_0 - \frac{0,059}{m} \cdot \log([\text{Na}_s^+]^p \cdot [\text{H}_s^+]^{n_i})$$

d'où les équations (5.3.2-3) et (5.3.2-4). Les équations (3.4.1-9) et (3.4.1-10) donnent les expressions de p et n_i en fonction de m , m_{rel} et K_0 . En remplaçant les expressions de p et n_i dans l'équation (5.3.2-4) on obtient alors :

$$\log(K) = \frac{-m}{1+K_0 \cdot m_{\text{rel}}} \cdot \log([\text{Na}_s^+]) - \frac{m \cdot K_0 \cdot m_{\text{rel}}}{1+K_0 \cdot m_{\text{rel}}} \cdot \log([\text{H}_s^+]) \quad (5.3.2-11)$$

Cette expression, combinée à l'équation (5.3.2-3) amène enfin à l'expression du potentiel redox du Fe_{Str} en fonction du taux de réduction m_{rel} de celui-ci, de la concentration en Na^+ (en mol L^{-1} à 25°C) et du pH:

$$E_h = E_0 - \frac{0,059}{1+K_0 \cdot m_{\text{rel}}} \cdot \text{pNa} - \frac{0,059 \cdot K_0 \cdot m_{\text{rel}}}{1+K_0 \cdot m_{\text{rel}}} \cdot \text{pH} \quad (5.3.2-12)$$

Dans l'article en question [293], l'argile prise comme exemple est la smectite provenant de Washington (USA) SWa-1. La valeur de K_0 caractéristique de cette argile est prise égale à 4,73 [63]. La valeur du potentiel standard de réduction est lui pris égal à 0,7 V, valeur provenant des calculs CFT

[64]. L'évolution du potentiel en fonction du pH peut ainsi être déterminée, pour l'échantillon SWa-1 à différents taux de réduction [190] :

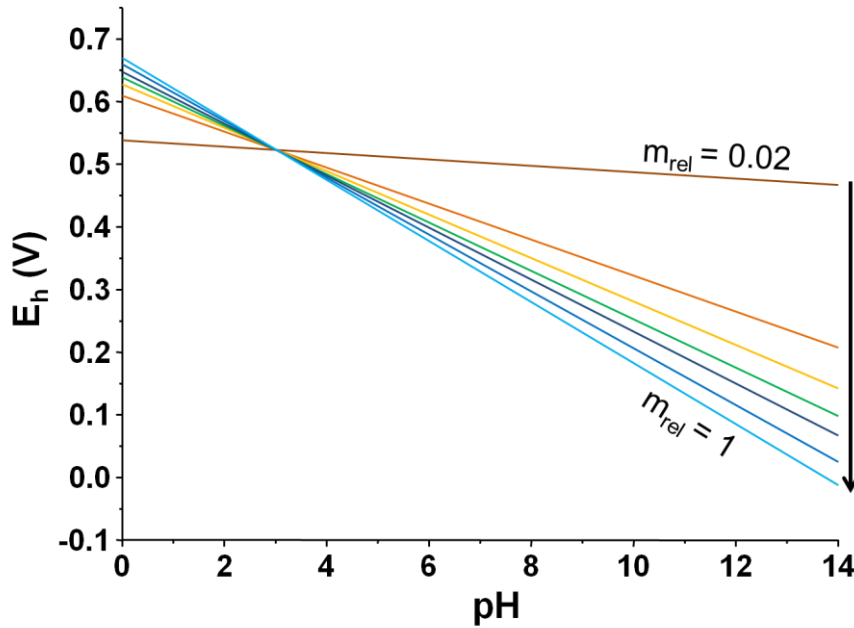


Figure 33 : Exemple de relation Eh-pH obtenues par l'équation (5.3.2-12) avec un potentiel standard arbitrairement fixé à 0.7V [64], pNa=3 et valeur croissantes de m_{rel} : 0.02, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7 et 1.

La relation Eh-pH est linéaire, avec une pente qui décroît avec l'augmentation de la valeur de m_{rel} . Le taux de décroissance de la pente est de plus grand pour les faibles valeurs de m_{rel} . C'est en accord avec la prédiction théorique qui dit que d'avantage d' OH^- sont relâchés par les structures au fur et à mesure que le taux de réduction augmente, diminuant, par la même, la variation de la charge de feuillet, donnant ainsi une plus basse stœchiométrie proton-électron pour les basses valeurs de m_{rel} [63]. Néanmoins, considérer une valeur E_0 constante sur tout le domaine de réduction mène à une contradiction, car dans certains domaines de pH, Eh sera plus grand pour les valeurs grandes de m_{rel} . Un exemple est donné avec le cas représenté sur la figure 33, les droites Eh-pH se coupent au point pH = 3 (*i.e.* pH = pNa), ce qui n'a aucun sens physique. L'explication mathématique est la suivante :

$$\begin{aligned} \forall m_{rel}: pH=pNa \Rightarrow E_h &= E_0 - \frac{0,059}{1+K_0 \cdot m_{rel}} \cdot pNa - \frac{0,059 \cdot K_0 \cdot m_{rel}}{1+K_0 \cdot m_{rel}} \cdot pNa \\ &\Rightarrow E_h = E_0 - 0,059 \cdot pNa \end{aligned} \quad (5.3.2-13)$$

Ce qui explique ainsi pourquoi, pour un pNa donné, les droites Eh-pH vont toute se croiser à un même point de coordonnée (pH=pNa ; Eh= $E_0 - 0.059pNa$). Selon Favre *et al* (2006), la condition pour exclure cette intersection est de poser que E_0 doit décroître quand m_{rel} augmente, ce qui est en accord avec la prédiction théorique voulant qu'une augmentation de l'énergie réductrice de l'agent réducteur est nécessaire pour augmenter le taux de réduction de l'argile [46, 63], et avec les observations expérimentales [37]. A partir de l'équation (5.3.2-12), les auteurs proposent la condition minimale sur E_0 suivante [293] :

$$E_{0,m_{rel}} = E_{0,Ref} + \frac{0,059 \cdot K_0 \cdot m_{rel}}{1 + K_0 \cdot m_{rel}} \cdot (pH - pNa) \quad (5.3.2-14)$$

où $E_{0,m_{rel}}$ est la condition minimale, $E_{0,ref}$ est la valeur du potentiel standard de réduction valeur provenant des calculs CFT de Amonette (0.7V, [64]). La plus large décroissance de E_0 pour SWa-1 est obtenue avec $pNa = 4$ et $pH = 3$ (qui sont les conditions limites). Celle-ci est représentée sur la figure 34, sur tout le domaine de réduction (m_{rel} variant de 0 à 1) avec une valeur E_{0Ref} fixée à 0,7 V :

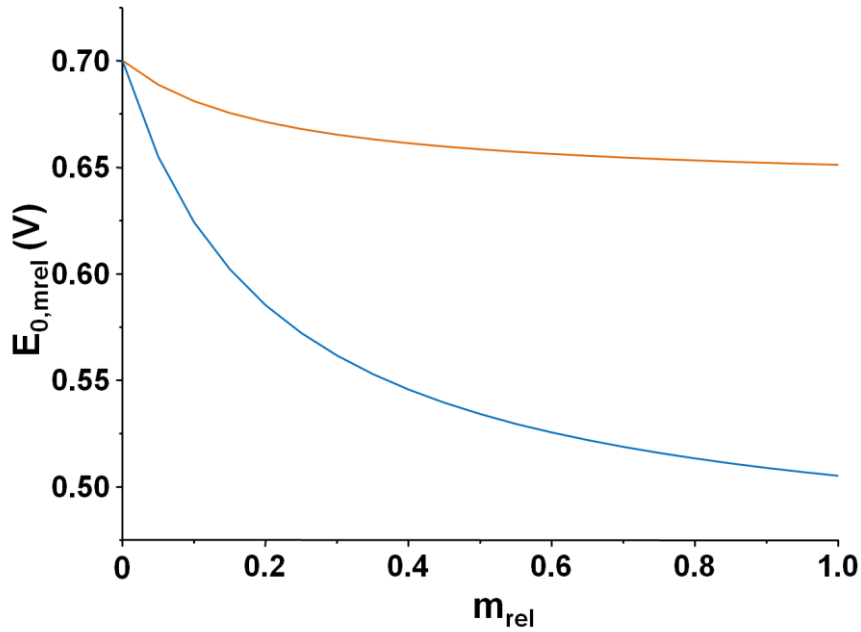


Figure 34 : Chute de la valeur $E_{0,m_{rel}}$ sur tout le domaine de réduction, à $pNa=4$, $pH=3$, $E_0= 0.7$ à $m_{rel}=0$, calculée par l'équation (5.3.2-14) (rouge) et l'équation (5.3.2-15) (bleu).

On observe alors une chute de 0,05 V de la condition minimale E_0 entre $m_{rel}=0$ et $m_{rel}=1$. Cette diminution est plus rapide pour les basses valeurs de m_{rel} , puis se stabilise au fur et à mesure que m_{rel} augmente. Cette allure des courbes contredit alors le modèle structural sur lequel est basé leur équation [63] dans lequel E_0 est supposé constant pour des taux de réduction bas, puis décroissant à des taux supérieurs. La manière dont a été construite l'équation (5.3.2-14) reste relativement incertaine. En effet, si on la réinjecte dans l'équation (5.3.2-12) (en remplaçant E_0 par $E_{0,m_{rel}}$), on obtient l'équation (5.3.2-15) où le potentiel ne dépend plus du pH et du taux de réduction mais seulement du pNa. L'objectif annoncé de la correction est d'éliminer le point d'intersection des droites Eh-pH, en s'affranchissant de la dépendance de l'ordonnée à l'origine (*i.e.* la valeur de E_h à $pH=0$) avec le taux de réduction, pour exclure l'intersection de courbes. Une expression de E_0 qui permettrait ainsi d'éliminer simplement cette dépendance serait plutôt de la forme la suivante:

$$E_{0,m_{rel}} = E_{0,Ref} - \frac{0,059 \cdot K_0 \cdot m_{rel}}{1 + K_0 \cdot m_{rel}} \cdot pNa \quad (5.3.2-15)$$

C'est en fait l'équation (5.3.2-14) sans la dépendance avec le pH. En prenant les mêmes paramètres que les auteurs ($pNa = 4$ et $E_{0Ref} = 0,7$ V), on retrouve bien sûr la même allure, mais la chute

observée entre $m_{rel}=0$ et $m_{rel}=1$ n'est plus ici de 0,05 V mais de quasiment 0,2 V (figure 34). Réinjectée dans l'équation (5.3.2-12), cela donne la relation suivante :

$$E_h = E_{0,Ref} - 0,059 \cdot pNa - \frac{0,059 \cdot K_0 \cdot m_{rel}}{1 + K_0 \cdot m_{rel}} \cdot pH \quad (5.3.2-16)$$

L'évolution du potentiel en fonction du pH est donnée sur la figure suivante, à différents taux de réduction, pour l'échantillon SWa-1:

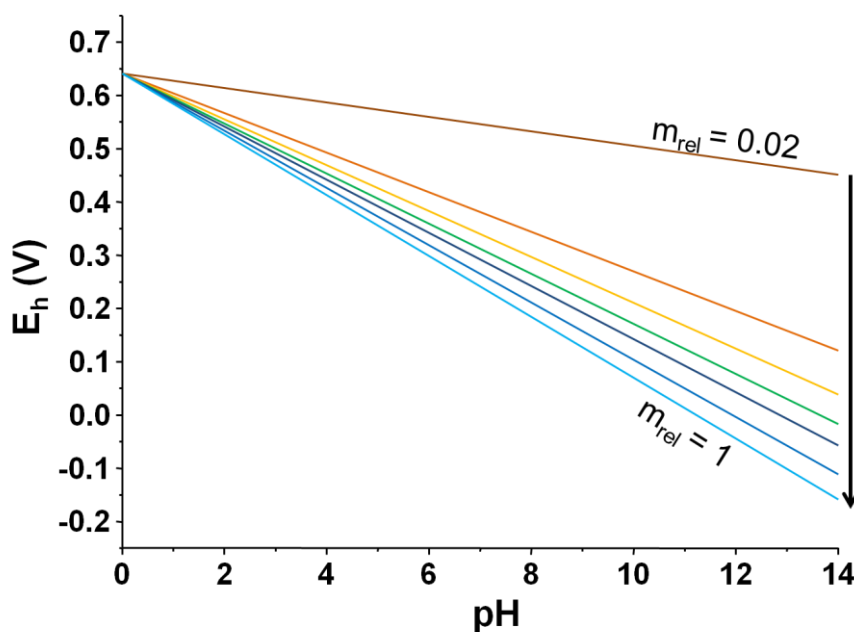


Figure 35 : Exemple de relation Eh-pH obtenues par l (5.3.2-16), avec un potentiel standard $E_{0,ref}$ de 0,7 V, $pNa=3$ et valeurs croissantes de m_{rel} : 0,02, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,7 et 1.

En dépit de ces modifications, ce modèle ne parvient pas à reproduire l'allure des données expérimentales obtenus par électrochimie sur SWa-1 native ([37], pH 7,5, $pNa = 1$) de manière convenable (figure 36).

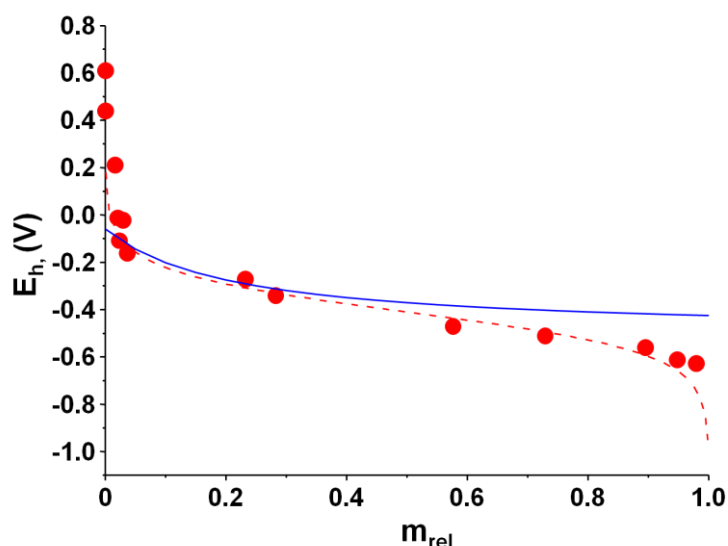


Figure 36 : Comparaison des équations (5.3.2-15) et (5.3.2-16) avec les données expérimentales et le modèle développé par Gorski [37]. E_H mesuré expérimentalement à pH 7,5 et pNa = 1 sur SWa-1 (cercle rouge), calculé selon l'équation (2.5.3-2) (tiré rouge) et calculé selon l'équation (5.3.2-16) avec un $E_{0,ref}$ de 0 V.

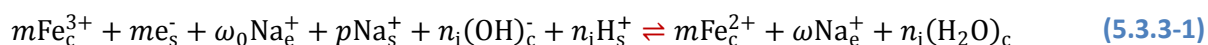
Ces résultats non satisfaisants s'expliquent pour plusieurs raisons. La première, est le choix d'une valeur arbitrairement fixe pour $E_{0,ref}$ de 0,7 V, valeur calculée par CFT ([64]) et qui est à considérer avec une certaine circonspection (Cf. section 2.3.5). L'utilité et la manière dont est construite l'équation est peu claire, car la valeur du E_0 dépend aussi du pNa et du pH, et sa combinaison avec l'équation globale résulte en un E_H qui ne dépend plus que du pNa. De plus, la comparaison de la chute de E_0 en fonction du niveau de réduction est faible, 50 mV au total, avec une chute significative sur le début du domaine pour atteindre un plateau. Or, l'allure des données expérimentales suggère une allure similaire, mais marquée par une chute bien plus significative du E_0 sur le domaine de réduction (environ -600 mV, figure 16 dans la section 2.5.3). Enfin, les approximations formulées au préalable des calculs expliquent aussi le manque de validité du modèle. Les activités des Fe^{2+} et Fe^{3+} structuraux sont considérées comme égales à 1 au départ comme dans le modèle de White & Yee, or l'influence du rapport de leur activité est réintégrée dans les développements ultérieurs de l'équation à travers le paramètre m_{rel} ($m_{rel} = Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$). En outre, poser les activités des groupements OH et des cations échangeables comme égale à 1 revient, pour un niveau de réduction donné, à négliger les influences relatives de l'état d'hydroxylation et du niveau global de charge de l'argile sur ses propriétés redox. Ces deux influences sont, en fait, en partie prises en comptes dans le paramètre K_0 qui est réintégré par la suite dans l'équation. En outre, les équations pour déterminer le K_0 d'un échantillon relient sa valeur à la charge initiale de l'argile, ainsi qu'à sa teneur en fer total [63].

5.3.3. Proposition d'une nouvelle description thermodynamique des équations redox dans les feuillets argileux

Si les résultats de la précédente démarche [293] ne sont pas très satisfaisants, l'approche en elle-même mérite d'être explorée. Certaines hypothèses nécessitent d'être ré-évaluées à la lumière

des nouvelles informations apportées dans les chapitres précédents, ainsi que dans la littérature plus récemment parue.

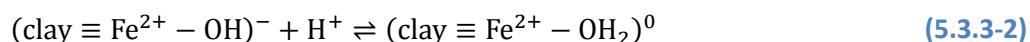
On se base à présent sur le mécanisme structural et le modèle empirique présentée au chapitre 3. L'application de l'équation de Nernst à un tel mécanisme de réduction du Fe_{str} (de la même manière que [293]), nécessite de formuler une constante réactionnelle du mécanisme global (3.4.1-6) considéré comme réversible sur un domaine de réduction donné. Théoriquement, rien n'empêche de réécrire la réaction (3.4.1-6) sous la forme :



Etant donnée l'entremêlement de mécanismes faisant intervenir des espèces en solution, sorbées ou dans le solide, et étant donnée la forte influence des paramètres structuraux sur la manière dont progresse le mécanisme redox, la prise en compte d'activité d'espèces présentes dans le solide est indispensable. Cette approche nécessite l'adoption d'un formalisme particulier dans l'écriture des mécanismes réactionnels et de termes d'équilibres associés ; un formalisme qui reste à définir.

5.3.3.1. Du Kr à la constante conditionnelle de déhydroxylation du feuillet

Lors d'une réaction d'oxydoréduction, le feuillet va se réhydroxyler ou se déhydroxyler partiellement. Si l'on suppose ce mécanisme réversible, la réaction (3.4.1-4) peut être réécrite de la manière suivante :



dont la constante d'équilibre (K_{desh}) s'exprime :

$$K_{\text{desh}} = \frac{\{(\equiv \text{Fe}^{2+} - \text{OH}_2)^0\}}{\{(\equiv \text{Fe}^{2+} - \text{OH})^-\} \cdot \{\text{H}^+\}} \quad (5.3.3-3)$$

où les termes entre accolades $\{\}$ représentent les activités des sites de l'argile et des protons en solution. Deux problèmes se posent. Le premier est de savoir si K_{desh} peut prendre une valeur fixe sur tout le domaine « réversible » de réduction/oxydation où si il s'agit d'une constante conditionnelle qui change en fonction du taux de réduction de l'argile. La démarche théorique sous-jacente aux modèles présentes dans cette thèse soutient la seconde hypothèse. Le second problème est de définir l'activité relative des sites réactifs et réversibles dans la structure de l'argile. Dans une précédente tentative d'application de l'équation de Nernst [293], le terme d'activité des espèces dans le solide fût pris à 1. Cette approche peut paraître incorrecte car une activité de 1 est effectivement assignée de manière usuelle aux solides infinis en thermodynamique, mais pas aux sites réactifs présents dans un solide.

Par analogie avec les solutions solides ou l'échange cationique, on va définir ici l'activité des sites du feuillet argileux comme le ratio d'abondance de ce site sur l'ensemble des sites présents dans le feuillet soit :

$$\{(\equiv \text{Fe}^{2+} - \text{OH}_2)^0\} = \frac{[(\equiv \text{Fe}^{2+} - \text{OH}_2)^0]}{[(\equiv \text{Fe})_{\text{tot}}] + [(\equiv \text{Mg})_{\text{tot}}] + [(\equiv \text{Al})_{\text{tot}}] + \dots} = N_{(\equiv \text{Fe}^{2+} - \text{OH}_2)^0} \quad (5.3.3-4)$$

où les termes entre crochets [] sont des concentrations. En ce qui concerne les sites qui créent une charge compensée dans l'interfoliaire tels que les sites $(\equiv\text{Fe}^{2+}-\text{OH})^-$, un terme électrostatique peut y être adjoint, par analogie aux modèles de complexation de surface [295] :

$$\{(\equiv\text{Fe}^{2+}-\text{OH})^-\} = N_{(\equiv\text{Fe}^{2+}-\text{OH})^-} \cdot \exp\left(-\frac{F\psi}{RT}\right) \quad (5.3.3-5)$$

où F est la constante de Faraday, ψ le potentiel électrostatique moyen du feuillet, R la constante des gaz parfait et T la température. On a donc :

$$K_{\text{desh}} = \frac{N_{(\equiv\text{Fe}^{2+}-\text{OH}_2)^0}}{N_{(\equiv\text{Fe}^{2+}-\text{OH})^-}} \cdot \exp\left(\frac{F\psi}{RT}\right) \cdot 10^{\text{pH}} \quad (5.3.3-6)$$

Le potentiel électrostatique ψ du feuillet est pris en première approximation comme la valeur du potentiel à une distance 0 de l'argile dans l'approximation du champ moyen du modèle de Gouy Chapman [295] :

$$\begin{aligned} \sigma &= \sqrt{8000\epsilon_0 RT \cdot I} \cdot \sinh\left(\frac{F\psi}{2RT}\right) \\ \Leftrightarrow \psi &= \frac{2RT}{F} \operatorname{asinh}\left(\frac{\sigma}{\sqrt{8000\epsilon_0 RT \cdot I}}\right). \end{aligned} \quad (5.3.3-7)$$

où σ est la charge de surface en C m^{-2} reliée à la CEC par :

$$\sigma = \frac{\omega \cdot F}{SSA} \quad (5.3.3-8)$$

où SSA est la surface spécifique en $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$. Pour la nontronite, $SSA \sim 750\,000 \text{ m}^2 \text{kg}^{-1}$ (si l'on considère la taille de la maille cristalline et la masse molaire, [296]). On peut relier l'augmentation de la CEC à l'abondance des sites Fe réduits et chargés :

$$\omega = \omega_0 + N_{(\equiv\text{Fe}^{2+}-\text{OH})^-} \cdot d_{\text{oct}} \quad (5.3.3-9)$$

où d_{oct} est la densité de sites octaédrique contenant du fer en mol par kg ($\text{mmole} \cdot \text{g}^{-1}$) d'argile. On pose :

$$N_{(\equiv\text{Fe}^{2+}-\text{OH})^-} + N_{(\equiv\text{Fe}^{2+}-\text{OH}_2)^0} = N_{(\equiv\text{Fe}^{2+})_{\text{tot}}} \quad (5.3.3-10)$$

$$N_{(\equiv\text{Fe}^{2+}-\text{OH}_2)^0} = N_{(\equiv\text{Fe}^{2+})_{\text{tot}}} - N_{(\equiv\text{Fe}^{2+}-\text{OH})^-}$$

L'équation (5.3.3-6) peut être réécrite sous la forme :

$$N_{(\equiv\text{Fe}^{2+}-\text{OH}_2)^0} = K_{\text{desh}} \cdot \exp\left(-\frac{F\psi}{RT}\right) \cdot 10^{-\text{pH}} \cdot N_{(\equiv\text{Fe}^{2+}-\text{OH})^-} \quad (5.3.3-6)$$

En combinant avec l'équation (5.3.3-10), on obtient alors

$$N_{(\equiv\text{Fe}^{2+}-\text{OH})^-} = \frac{N_{(\equiv\text{Fe}^{2+})_{\text{tot}}}}{1 + K_{\text{desh}} \cdot \exp\left(-\frac{F\psi}{RT}\right) \cdot 10^{-\text{pH}}} \quad (5.3.3-11)$$

Et donc, en combinant avec l'équation (5.3.3-8), on obtient :

$$\omega = \omega_0 + \frac{N_{(\equiv\text{Fe}^{2+})_{\text{tot}}} \cdot d_{\text{oct}}}{1 + K_{\text{desh}} \cdot \exp\left(-\frac{F\psi}{RT}\right) \cdot 10^{-\text{pH}}} \quad (5.3.3-12)$$

L'équation (5.3.3-12) ressemble fortement à la relation empirique (3.7.1-3) reliant la CEC au taux de réduction (section 3.7.1) :

$$\omega = \omega_0 + \frac{N_{(\equiv\text{Fe}^{2+})_{\text{tot}}} \cdot d_{\text{oct}}}{1 + K_{\text{desh}} \cdot \exp\left(-\frac{F\psi}{RT}\right) \cdot 10^{-\text{pH}}} = \omega_0 + \frac{m}{1 + K_r \cdot \omega \cdot \frac{m_{\text{div}}}{m_{\text{octa}}}} \quad (5.3.3-13)$$

Par comparaison des termes de ces deux expressions, il est possible d'identifier :

$$N_{(\equiv\text{Fe}^{2+})_{\text{tot}}} \cdot d_{\text{oct}} = m \quad (5.3.3-14)$$

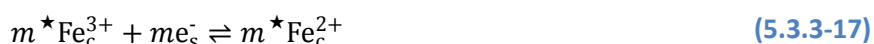
$$K_{\text{desh}} = K_r \cdot \omega \cdot \frac{m_{\text{div}}}{m_{\text{octa}}} \cdot \exp\left(\frac{F\psi}{RT}\right) \cdot 10^{\text{pH}}. \quad (5.3.3-15)$$

La constante d'équilibre de la réaction (3.4.1-4) peut ainsi être ré-exprimée en fonction de la CEC de l'argile, de la proportion de cations divalents présent dans le feuillet octaédrique, du pH, d'un terme électrostatique et du paramètre K_r . Cette expression est complexe, plusieurs de ces termes vont varier en fonction du niveau de réduction. Par définition, m_{div} croît avec le niveau de réduction. Dans la mesure où on se limite au premier domaine de réduction, la CEC augmente. Si le milieu n'est pas tamponné, le pH va lui aussi, dans une mesure plus limitée, varier (réaction (3.4.1-4)). Le potentiel électrostatique du feuillet est lui-même dépendant de la CEC mais aussi de la force ionique. Le terme K_r en lui-même est complexe, car sa valeur est influencée par un certain nombre de paramètres structuraux (composition et organisation, desquels découlent étendue et localisation de la charge, distribution et environnement variés du Fe dans la structure). Ces paramètres structuraux évoluant au cours du processus d'oxydoréduction, la valeur de K_r évolue en fonction du niveau de réduction (cf. modèle structural en section 3.7.1). Rien ne garantit non plus que la valeur de K_r , voire la relation entre les deux mécanismes compensateurs (3.7.1-1), restent inchangées en ce qui concerne le processus de ré-oxydation (figure 32). Le modèle statistique et structural développé au cours de cette thèse est entièrement basé sur des considérations liées aux charges et à leur position dans le feuillet et est donc en bon accord conceptuel avec le modèle thermodynamique développé ici. En outre, la comparaison entre les résultats obtenus grâce au modèle empirique (K_r constant, figure 31 ligne bleu) et l'algorithme (K_r non contraint, figure 31, ligne rouge) suggère néanmoins qu'une valeur constante de K_r est tout à fait convenable pour expliquer le comportement d'une structure donnée lors de la réduction, dans la mesure où on se limite au premier domaine de réduction. En première approximation, l'hypothèse formulée consiste cependant à considérer que ni la valeur de K_r , ni la relation (3.7.1-1) ne changent lors de la ré-oxydation, c'est-à-dire que la charge négative suit exactement le cheminement inverse lors de la ré-oxydation (figure 32, ligne bleu). Malgré ces simplifications, pour une structure donnée, la constante de déhydroxylation évolue sur le domaine de réduction. K_{desh} ne peut donc être défini que comme une constante **conditionnelle** de déhydroxylation. Le lien entre la constante conditionnelle de déhydroxylation et le paramètre K_r montre que celui-ci n'est

pas seulement un paramètre empirique expérimental ; c'est aussi une propriété qui peut être déduite de la structure (cf. modèle structural du chapitre 4) et qui peut être reliée à un paramètre thermodynamique.

5.3.3.2. Du Kr aux propriétés redox de l'argile

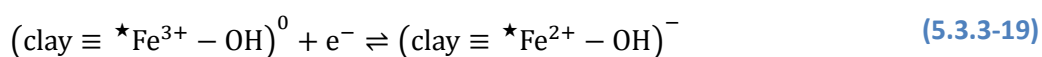
Lors de cycles redox d'amplitude modérée, le Fe_{str} peut être réduit et ré-oxydé tout en restant dans la structure [51-52]. Les résultats obtenus au cours cette thèse corroborent un certain nombre d'aspects soutenus dans la littérature, notamment sur la présence de divers sites Fe réactifs dans la structure [7, 37, 45], et sur l'influence de la structure sur la distribution et la réactivité du Fe_{str}. Les résultats et les efforts de modélisation mettent en lumière l'importance de prendre en considération ces aspects dans l'établissement de modèle visant à prédire le comportement redox du Fe_{str}. En ce sens, l'équation de réduction du Fe_{str} (5.3.3-16) devrait rendre compte d'une distribution de sites Fe de réactivités redox variables et influencées par la structure et son évolution au cours du processus redox. Elle devrait être aussi réécrite comme un mécanisme réversible :



Ici, les termes de la forme $\star \text{Fe}$ rendent compte de la variabilité des propriétés thermodynamique du Fe_{str}, qui vont être influencées par les mêmes paramètres que K_r (sens et avancement m du processus, paramètres structuraux et évolution de ceux-ci au cours du processus). Cette équation se limite néanmoins au premier domaine de réduction, dans la mesure où seuls les changements de CEC et d'états d'hydroxylation sont pris en compte. Une extension de l'équation à des domaines de réduction plus étendus (second domaine, plus irréversible) nécessiterait l'introduction de formalisme supplémentaire du type :



où le terme \star inclurait également les notions de confinement de la réversibilité du mécanisme. Ce terme permettrait également de prendre en compte, non seulement la notion de multiplicité et de réversible des mécanismes parallèles, mais aussi des notions liées à l'avancement et au sens du mécanisme. Cette extension demeure pour le moment hors du champ même d'applicabilité des modèles développés. La démonstration se limite donc elle aussi au cadre limite identifié par le « premier domaine de réduction ». En outre, l'approximation d'un cheminement unique (K_r constant dans les deux sens, figure 31 courbe bleue) implique de considérer que les sites Fe présents dans la structure sont ré-oxydés dans la séquence inverse à celle de leur réduction (physiquement parlant). En reprenant le formalisme introduit dans la section précédente, l'équation (5.3.3-17), peut être réécrite pour le transfert d'un seul e^- :



dont la constante d'équilibre s'exprime de la manière suivante :

$$\star K_{\text{redox}} = \frac{\{(\equiv \star \text{Fe}^{2+} - \text{OH})^-\}}{\{(\equiv \star \text{Fe}^{3+} - \text{OH})^0\} \cdot \{e^-\}} \quad (5.3.3-20)$$

Où les termes entre accolades {} représentent les activités des sites redox de l'argile et de l'électron. Tout comme dans le cas de K_{desh} ; il s'agit d'une constante conditionnelle qui change en fonction du taux de réduction de l'argile. Il en va de même pour E^0 . Pour une réaction d'oxydoréduction réversible dans le feuillet argileux, on aurait (Nernst) :

$$\star E^0 = \frac{RT}{F} \ln (\star K_{\text{redox}}) \quad (5.3.3-21)$$

où autrement écrit :

$$E_h = \star E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\{(\equiv \star \text{Fe}^{3+} - \text{OH})^0\}}{\{(\equiv \star \text{Fe}^{2+} - \text{OH})^-\}} \right) \quad (5.3.3-22)$$

L'activité relative des sites redox actifs et réversibles dans la structure de l'argile peut être définie de la même manière que précédemment (potentiel électrostatique des sites chargés, et activité égale à leur concentration dans la structure). On obtient ainsi la relation :

$$E_h = \star E^0 + \psi + \frac{RT}{F} \ln \frac{N_{(\equiv \star \text{Fe}^{3+} - \text{OH})^0}}{N_{(\equiv \star \text{Fe}^{2+} - \text{OH})^-}} \quad (5.3.3-23)$$

On rappelle que l'étude expérimentale de Gorski *et al.* [37] a permis de montrer que les courbes de réduction et d'oxydation de la nontronite SWa-1 ne pouvaient être décrites correctement (mais empiriquement) qu'en utilisant une équation de Nernst modifiée, incluant un paramètre β rendant compte d'une distribution continue du E^0 .

$$E_h = E_h^0 - \frac{1}{\beta} \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}} \quad (5.3.3-24)$$

où E_h est le potentiel formel, E_h^0 le potentiel standard de réduction « apparent », m_{rel} le niveau de réduction et β un paramètre sans unité, compris entre 0 et 1, et permettant de rendre compte d'une distribution continue de potentiel standard effectif (E^0). Une petite valeur rend compte d'une large distribution, et vice-versa. Peu de détails sont donnés sur la manière dont est construite l'équation proposée par Gorski *et al.* Avec nos notations, l'équation pourrait s'écrire :

$$E_h = E_h^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{N_{(\equiv \text{Fe}^{3+})_{\text{tot}}}}{N_{(\equiv \text{Fe}^{2+})_{\text{tot}}}} \right)^{\frac{1}{\beta}} \quad (5.3.3-25)$$

La question essentielle concerne la validité et le sens du terme β ; et si celui-ci peut par exemple être également lié au mécanisme de déhydroxylation comme c'est le cas pour le terme empirique K_r , en plus d'être lié aux environnements variés du Fe_{str} . En couplant l'ensemble des réactions et équations, il est possible d'établir un lien entre le potentiel redox et le paramètre K_r .

En posant d'abord :

$$N_{(\equiv \star \text{Fe}^{3+} - \text{OH})^0} + N_{(\equiv \star \text{Fe}^{2+} - \text{OH})^-} + N_{(\equiv \star \text{Fe}^{2+} - \text{OH}_2)^0} = N_{(\equiv \star \text{Fe})_{\text{tot}}} \quad (5.3.3-26)$$

$$N_{(\equiv \star \text{Fe}^{3+} - \text{OH})^0} + N_{(\equiv \star \text{Fe}^{2+})_{\text{tot}}} = N_{(\equiv \star \text{Fe})_{\text{tot}}}$$

puis en combinant les équation (5.3.3-5) , (5.3.3-10), (5.3.3-22) et (5.3.3-26), on obtient :

$$E_h = \star E^0 + \psi + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{N_{(\equiv \star \text{Fe})_{\text{tot}}} - N_{(\equiv \star \text{Fe}^{2+})_{\text{tot}}}}{N_{(\equiv \star \text{Fe}^{2+})_{\text{tot}}}} \cdot \left(\exp \left(-\frac{F\psi}{RT} \right) \cdot K_{\text{desh}} \cdot 10^{-\text{pH}} + 1 \right) \right)$$

$$E_h = \star E^0 + \psi + \frac{RT}{F} \ln \left(\left(\frac{N_{(\equiv \star \text{Fe})_{\text{tot}}}}{N_{(\equiv \star \text{Fe}^{2+})_{\text{tot}}}} - 1 \right) \cdot \left(\exp \left(-\frac{F\psi}{RT} \right) \cdot K_{\text{desh}} \cdot 10^{-\text{pH}} + 1 \right) \right)$$

$$E_h = \star E^0 + \psi + \frac{RT}{F} \ln \left(\left(\frac{N_{(\equiv \star \text{Fe})_{\text{tot}}}}{N_{(\equiv \star \text{Fe}^{2+})_{\text{tot}}}} - 1 \right) \left(\cdot K_r \cdot \omega \cdot \frac{m_{\text{div}}}{m_{\text{octa}}} \cdot + 1 \right) \right)$$

$$E_h = \star E^0 + \psi + \ln \left(\cdot K_r \cdot \omega \cdot \frac{m_{\text{div}}}{m_{\text{octa}}} \cdot + 1 \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{N_{(\equiv \star \text{Fe}^{3+})_{\text{tot}}}}{N_{(\equiv \star \text{Fe}^{2+})_{\text{tot}}}} \right) \quad (5.3.3-27)$$

Sur la figure 37 la courbe mauve permet de montrer que l'application de l'équation (5.3.3-27) avec un $\star E^0$ fixe et la considération de la totalité du fer de la structure ($\beta=1$) ne permet pas de reproduire les courbes expérimentales. La déhydroxylation seule ne permet d'expliquer l'allure des courbes obtenues par électrochimie.

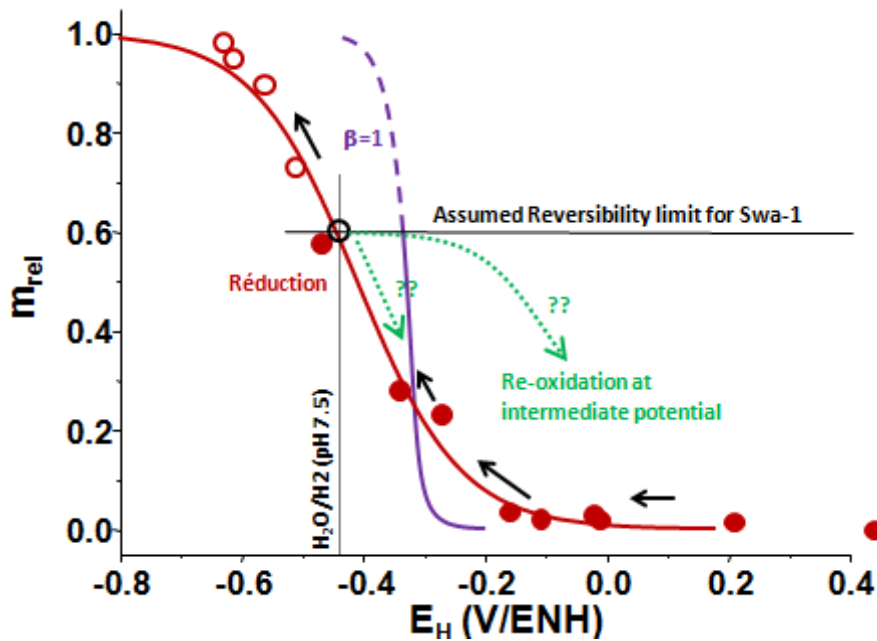


Figure 37: Profils redox (niveau de réduction vs. potentiel formel de réduction ou d'oxydation) de l'argile SWa-1 réduite (rouge) puis ré-oxylée (vert), mesurés expérimentalement (points) et calculé par [37] (ligne rouge), ou calculés par l'équation (5.3.3-27) en prenant un $\star E^0$ de -0.55V (beige).

En comparant les équations (5.3.3-25) et (5.3.3-27), il faudrait identifier les termes suivants pour pouvoir utiliser l'équation (5.3.3-27) de manière appropriée :

$$E_h^0 \sim {}^*E^0 + \psi + \ln \left(\cdot K_r \cdot \omega \cdot \frac{m_{div}}{m_{octa}} \cdot + 1 \right) \quad (5.3.3-28)$$

$$\ln \left(\frac{N_{(\equiv Fe^{3+})_{tot}}}{N_{(\equiv Fe^{2+})_{tot}}} \right)^{\frac{1}{\beta}} \sim \ln \left(\frac{N_{(\equiv {}^*Fe^{3+})_{tot}}}{N_{(\equiv {}^*Fe^{2+})_{tot}}} \right) \quad (5.3.3-29)$$

Le terme $N_{(\equiv {}^*Fe^{3+})_{tot}} / N_{(\equiv {}^*Fe^{2+})_{tot}}$ doit être considéré comme étant fonction de l'avancement de la réaction sur le domaine de réversibilité. Il traduit le fait qu'une partie seulement du fer structural est réactif sur une plage de Eh donnée. Dans ce cas, deux solutions extrêmes sont possibles :

- ${}^*E^0$ est considéré comme étant constant et il faut alors connaître la variation du nombre de sites réactifs (et réversibles) au voisinage de Eh qui est dépendant de l'avancement de la réaction ;
- β est fixé à 1. Dans ce cas, c'est la valeur de ${}^*E^0$ qui dépend de l'avancement de la réaction.

Mathématiquement, les deux approches sont équivalentes et idéalement, la variation du ${}^*E^0$ et la quantité de fer réactif devraient être estimées conjointement. Cependant, le seul paramètre aisément accessible à l'expérimentation est le rapport Fe(II)/Fe(III) dans la structure (mesure chimique sur fer total et spéciation, ou approche spectrométrique de type Mössbauer ou XANES). La deuxième approche semble donc plus opérationnelle et permettrait de respecter la notion de distribution de E^0 du fer structural qui a été mis en évidence dans les chapitres 2 (notion de redox liée à l'environnement structural et approche CFT) et 4 (modèle structural du feuillet en fonction du niveau de réduction). En suivant cette approche, la détermination de ${}^*E^0$ serait déduite du E_h mesuré de la manière suivante :

$${}^*E^0 = E_{h,exp} - \psi - \ln \left(\cdot K_r \cdot \omega \cdot \frac{m_{div}}{m_{octa}} \cdot + 1 \right) - \ln \left(\frac{N_{(\equiv Fe^{3+})_{tot}}}{N_{(\equiv Fe^{2+})_{tot}}} \right) \quad (5.3.3-30)$$

L'allure de la courbe de ${}^*E^0$ déduite de cette manière montre alors une plus nette décroissance par rapport à celle du potentiel redox standard apparent ($E^{0,\dagger}$) déterminée dans [37]. Les termes liés à la déhydroxylation, à la CEC et au potentiel de surface augmentent sur le niveau de réduction, contrant partiellement la forte baisse ${}^*E^0$.

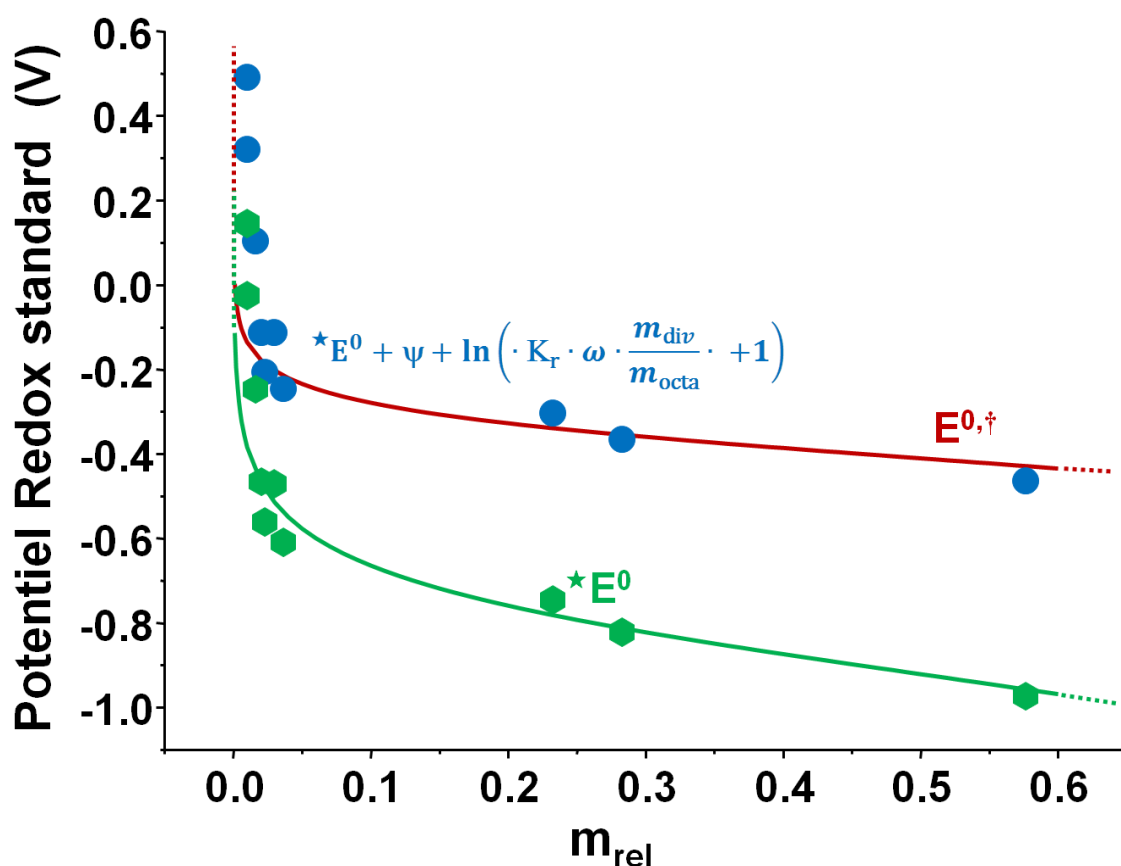


Figure 38 :Potentiel standard calculé pour le Fe_{str} dans SWa-1, en fonction du niveau de réduction et sur la première phase du domaine de réduction de SWa-1 étudié dans [37]. Ligne rouge : potentiel standard effectif calculés par [37]. Points vert et bleu : déduits de l'équation (5.3.3-30). La ligne verte indique simplement la tendance.

Plusieurs pistes doivent être explorées pour améliorer la compréhension des changements structuraux et leur quantification (via K_r et sa relation avec $*E^0$) ainsi que la connaissance des conditions limites pour une réversibilité ou irréversibilité des réactions, afin de lever d'avantage d'informations permettant d'interpréter les résultats expérimentaux sur le comportement redox des argiles. Il conviendrait en premier lieu de démontrer expérimentalement ce qui a été déduit ici. Dans cette optique, il s'avère primordial de réaliser des expériences similaires à celle de [37, 45] (MER /MEO), en réalisant des cycles de plus faibles amplitudes, sur une plus grande variété de structures, et en couplant les mesures électrochimiques à une analyse systématique des propriétés structurales (pas seulement le niveau de réduction, mais également la CEC, la composition, etc.), et à des pH différents. Cette démarche expérimentale est relativement lourde mais permettrait de contraindre d'autant plus les hypothèses et les paramètres relatifs aux modèles structuraux présentés dans cette thèse.

6. Conclusions et perspectives

Modéliser les propriétés redox du fer structural d'une structure argileuse donnée de manière correcte impose de coupler un certain nombre d'informations concernant ses propriétés structurales et la manière dont elles évoluent au cours de processus d'oxydo-réduction. Etant données la complexité de la structure, la variété des mécanismes et la complexité de leurs interactions, il est aussi nécessaire d'élargir au maximum le champ de recherche en couplant des informations provenant d'approches expérimentales (spectroscopie, électrochimie, chimie plus classique) et théoriques (électrostatique, thermodynamique, cinétique).

Les travaux de cette thèse se sont focalisés sur un type particulier de structure, les nontronites, et sur les effets du mécanisme de réduction (uniquement) sur leur charge négative. Les travaux ont concerné des échantillons considérés comme natifs, c'est-à-dire n'ayant pas subi de cycles additionnels d'oxydo-réduction. Il a été expérimentalement démontré que, contrairement aux théories existantes, la progression de la charge négative d'une nontronite n'est pas monotone au cours de la réduction, et que le mécanisme de réduction semble procéder en, au moins, deux phases distinctes. La charge négative augmente durant la première phase (ce qui était déjà acquis dans la littérature), mais subit une suite une diminution durant la seconde phase. Cette diminution peut être si forte que la charge négative de certaines nontronites complètement réduites peut se trouver significativement plus basse que celle de l'argile native. Le comportement particulier durant la seconde phase de réduction doit être rapproché de ce qui a déjà pu être observé de façon spectroscopique ou électrochimique sur des argiles très réduites, à savoir l'apparition de changements structuraux profonds et irréversibles attribués à la création de clusters ou domaines trioctaédriques dans les feuillets octaédriques et la dissolution préférentielle d'une partie du fer structural.

Il a pu être montré que le comportement durant la première phase peut être expliqué quantitativement grâce à deux approches, l'une empirique et l'autre mécanistique, prenant en compte un nombre de propriétés structurales d'un échantillon donné (composition, organisation structurale). Le premier modèle, empirique fait appel à un paramètre empirique K_r propre à un type d'argile donné et qui relie le taux de déhydroxylation à l'avancement de la réduction. Ce type de modèle existait déjà dans la littérature mais cette thèse a permis d'en corriger des aspects problématiques de cohérence interne et surtout d'en délimiter des limites d'applicabilité. Par ailleurs, le travail de re-normalisation de ce paramètre à la formule structurale et à la teneur en ions divalents dans la structure a permis de montrer que la valeur du paramètre K_r est similaire pour des argiles de même nature. Il semble donc que ce paramètre est influencé par des propriétés structurales, mais également par des aspects concernant le mécanisme propre de réduction et la distribution des sites Fe dans des environnements variés.

Dans un second temps, un modèle structural et mécanistique plus global a été mis au point à travers une approche algorithmique, permettant de prendre en compte un nombre plus grand de paramètres et d'adopter une approche plus géométrique, statistique et cinématique. Cette approche a permis de modéliser de manière quantitative les mêmes phénomènes que le premier modèle empirique (changement de CEC durant la première phase de réduction) mais également de les relier à des considérations statistiques et géométriques sur les changements et, de manière plus qualitative, l'évolution des propriétés redox. L'approche permet de montrer que la valeur du paramètre K_r peut

être liée à l'évolution des contraintes cristallographiques sur les sites contenant du fer, ces contraintes étant liées à la déformation des sites, elle-même liée au potentiel redox du fer contenu dans ces sites.

Enfin, le dernier volet de cette thèse a permis de donner des pistes pour le développement d'un modèle thermodynamique des propriétés redox du Fe_{str} . Cette approche, nécessite l'établissement d'un formalisme particulier qui permet de rendre compte de la dépendance de propriétés redox du Fe_{str} au sens et à l'avancement du processus redox, ainsi qu'aux propriétés structurales de l'échantillon lui-même. L'aboutissement d'un tel modèle nécessite tout même la poursuite des explorations dans le champ expérimental, notamment en électrochimie, et également dans le développement de l'approche algorithmique initiée pendant cette thèse.

D'un point de vue expérimental, certaines méthodologies ont été adaptées ou améliorées. C'est particulièrement le cas de la méthode de mesure de la CEC des argiles réduites. Des approches originales de mesure directe du potentiel redox dans des réseaux argileux ont également été tentées comme l'étude des propriétés du Fe_{str} dans les micas à travers l'utilisation d'électrodes massives.

Les travaux relatifs au développement même des modèles présentés dans cette thèse méritent d'être poursuivis. Plusieurs pistes sont à explorer. Il s'agit d'une part d'étendre le champ d'applicabilité des outils développés, notamment en étendant le modèle structural et mécanistique au domaine de réduction entier, au mécanisme inverse (oxydation) mais également aux autres types de mécanisme de réduction moins « agressifs » que la réduction chimique par la dithionite (par exemple les bactéries ou les éléments redox adsorbés sur les bordures des argiles comme le Fe^{2+}). Il s'agit aussi d'étendre le modèle à d'autres structures que celles sur laquelle la thèse s'est focalisée : non seulement les autres types de smectites dioctaédriques (*i.e.* montmorillonites et beidellites), mais aussi à tout autre type d'argile ferrugineuse, voire même toute structure minérale complexe présentant une grande variété de sites réactifs.

6.1. Extension du mécanisme de réduction – présence et participation du fer tétraédrique

Les modèles et les outils présentés dans ces travaux sont restreints à la première phase du mécanisme de réduction dans des nontronites pauvres en fer tétraédrique. Durant cette première phase, qui se limite à des niveaux de réduction modérés dans les nontronites, la charge négative de l'argile augmente et les changements structuraux qui accompagnent la réduction du fer sont supposés réversibles. Ceux-ci se résument principalement en une augmentation de CEC et en la déhydroxylation de la structure. Par contre, lors de la deuxième phase, la charge négative de l'argile diminue et des phénomènes irréversibles se produisent. Durant les deux phases, les changements structuraux sont destinés à contrer l'augmentation de la charge négative, mais aussi à contrer la distorsion induite par la diminution de valence du Fe_{str} . Les changements structuraux susceptibles d'expliquer la forte chute de charge durant la seconde phase sont de plusieurs natures. D'une part, d'importantes migrations de cations au sein des feuillets octaédriques peuvent expliquer cette surcompensation. Leur migration, pour former des domaines trioctahédrique, serait accompagnée d'une intense déhydroxylation (synonyme de forte chute de charge), et résulterait en la présence de « trous » ou la-

cunes dans les feuillets [34]. L'adsorption de proton sur les oxygènes insaturés en bordure de ces trous compenserait une forte partie de la chute de charge, si ce n'est d'avantage, diminuant d'autant plus la participation de la CEC à la compensation de la charge négative (*i.e.* en diminuant la charge négative « apparente »). Un autre raison pouvant expliquer une diminution significative de charge semble liée une importante présence de fer tétraédrique, qui serait actif d'un point de vue redox. L'atome de Fe(II) étant trop volumineux pour rester en position tétraédrique, celui-ci serait préférentiellement dissout lors de la réduction [232]. Cette perte d'éléments structuraux résulterait en la présence d'oxygènes sous-saturés sur lesquels viendrait s'adsorber des protons, mais aussi à la perte d'éléments trivalents dans les feuillets tétraédriques, donc de fait à une diminution de la charge négative. De plus, une importante présence de fer tétraédrique semble, d'une part, faciliter la réduction globale de l'argile, et d'autre part, de diminuer le niveau de réduction délimitant l'initialisation de seconde phase de réduction (cf. NAu-2 et NG-1 dans la section 3.6). Du fait qu'une chute significative de charge est observée dans des échantillons pauvres en fer tétraédriques également (cf. GAN et NAu-1 cf. dans la section 3.6), la présence de fer tétraédrique ne peut expliquer à elle seule la perte de charge. Celle-ci semble néanmoins fortement influencer l'occurrence du premier phénomène (*i.e.* la migration des cations dans le feuillet octaédrique)

L'approche algorithmique présentée au chapitre 4 se limite aux nontronites pauvres en fer tétraédrique et au premier domaine de réduction. Des phénomènes relatifs à la présence de fer tétraédrique et sa participation au processus redox, ainsi que la migration de cations octaédriques ont bien été introduits, mais d'une manière relativement simplifiée. Ces paramètres ne semblent en effet pas être parmi les mécanismes les plus influents dans le système étudié au chapitre 4 (*i.e.* réduction modérée dans les nontronites pauvres en fer tétraédrique). Par contre, la manière avec laquelle ces deux phénomènes sur-compensateurs (migrations des éléments octaédriques et perte de fer tétraédrique) se produisent, et leur influence, doit être élucidée et prise en compte dans les développements ultérieurs de l'algorithme présenté au chapitre 4. Ces efforts sont nécessaires pour pouvoir étendre le domaine de validité du modèle d'une part aux nontronites riches en fer tétraédrique et d'autre part à tout le domaine de réduction. Il faut également garder à l'esprit que des scénarii impliquant une dissolution importante et non homogène des éléments structuraux, ou une relocalisation d'une partie du fer tétraédrique peuvent aussi être envisagés.

6.2. Mécanisme inverse : réoxydation

Le mécanisme de réoxydation reste à élucider. Il s'agit en particulier de déterminer quelles sont les réactions susceptibles de se produire en parallèle à la réoxydation du Fe_{str}. En ce point, la réversibilité (ou non) des changements structuraux induits par le mécanisme de réduction doit être étudiée, et ce en fonction de l'avancement de la réaction de réduction. Les éléments structuraux dissouts lors de la réduction (tel le fer tétraédrique) ne sont vraisemblablement pas réintégrés à la structure lors de la réoxydation. Par contre, il devrait y avoir de plus fortes chances que ceux qui ont migré dans la structure puissent retrouver leur position initiale [34], et que les groupements hydroxyles qui ont été éliminés puissent être réintégrés dans la structure [29]. Il s'agit également de déterminer comment évolue la charge négative de l'argile lors de sa réoxydation, particulièrement en fonction du niveau de réduction de l'échantillon initial. Si la réduction se limite à la première phase, il s'agit de savoir si la diminution de la charge négative montre un profil analogue ou différent de celui observé lors de sa

réduction (on a vu que le peu de données disponibles penchent en faveur de la première hypothèse). Au contraire, si la deuxième phase de réduction (celle où la charge négative globale diminue) a été atteinte, comment est-ce que la charge négative évolue lors de la réoxydation ? Est-ce qu'elle diminue uniquement ? Est-ce qu'elle augmente pour ensuite diminuer ? Ou bien l'inverse ?

6.3. Des nontronites / beidellites aux argiles en général

Les travaux de cette thèse se sont focalisés sur le mécanisme de réduction du Fe_{str} dans les nontronites, qui sont les smectites dioctaédriques les plus riches en fer, et plus particulièrement dans les nontronites *trans*-vacantes et pauvres en fer tétraédrique. Les modèles développés doivent être étendus aux autres types d'argiles ferrugineuses, en commençant par les deux autres types de smectites dioctaédriques : les beidellites et les montmorillonites). Par leur composition, les beidellites forment une série continue avec les nontronites [53]. Ces deux types de smectites sont identifiés par une charge négative majoritairement localisée dans les feuillets tétraédriques, et des feuillets octaédriques contenant principalement $\text{Al(III)}/\text{Fe(III)}$, Al étant majoritaire dans les beidellites, et Fe étant majoritaire dans les nontronites. Si l'on considère que, comme pour la majorité des nontronites [55], les beidellites sont *trans*-vacantes, alors les modèles structuraux présentés dans cette thèse peuvent être étendus au cas des beidellites. Suivant cette logique, les beidellites montreraient un comportement analogue à celui de nontronites faiblement ferrugineuses. Si, par contre, l'organisation octaédrique est différente, les différences d'influence entre structure *tv* et *cv* (ou des systèmes hybrides) doivent être prise en compte. La majorité des montmorillonites se différencient des nontronites, d'une part, par leur configuration *cv*, et, d'autre part, par une charge négative principalement localisée dans les feuillets octaédriques. Leur composition est également différente de celle de nontronites. En effet, les feuillets octaédriques contiennent principalement Al(III) , mais aussi de très fortes proportions de Mg(II) (d'où la forte charge octaédrique) et de Fe . Les feuillets tétraédriques contiennent du Si en très grande majorité (faible charge tétraédrique). Sauf de très rares cas (par exemple la montmorillonite d'Ölberg [297]), les teneurs en Fe sont, en général, beaucoup plus faibles que dans les nontronites ($\text{Fe} \leq \text{Mg}$). Un comportement redox différent doit être attendu d'une telle structure. Les études portant sur ce sujet indiquent que les montmorillonites seraient plus facilement réductibles et moins sujettes à des changements structuraux profonds et irréversibles au cours de processus redox. Dans la logique des modèles développés durant cette thèse, cette différence s'expliquerait en partie par la présence d'un Fe_{str} plus dilué dans la structure, montrant une moins large distribution de réactivité, du fait d'environnements structuraux moins variés, et dont les changements d'état redox auraient donc en retour de moins fortes conséquences sur la distorsion de la structure au cours de processus redox. La configuration *cv* des feuillets octaédriques peut également être susceptible de diminuer l'occurrence de la migration de cations dans la structure [29, 63].

Il faut également garder à l'esprit que certaines smectites dioctaédriques ont une structure hybride qui rend leur classification dans une famille particulière moins évidente. C'est notamment le cas de la nontronite N_{Au}-2 présentée dans le chapitre 3 et dans [38, 228], et dont les propriétés redox font actuellement l'objet d'un grand nombre d'étude [39, 45, 58, 217, 223, 233, 252, 290-291, 298-299]. Celle-ci est usuellement classée dans les nontronites en raison de sa très forte teneur en Fe . La forte proportion de fer tétraédrique n'explique probablement pas à elle seule son comporte-

ment redox différent des nontronites pauvre en fer tétraédrique (cf. chapitre 3). En effet, cet échantillon possède d'autres particularités qui la distinguent des nontronites plus usuellement décrites. Sa composition octaédrique montre un nombre important de lacunes, avec ~ 3.9 cations octaédriques (au lieu de 4) dans sa formule structurale. Cet échantillon possède ainsi une charge négative « équitablement » répartie entre feuillet octaédrique et tétraédrique. Il présente également une certaine quantité de torus dans les feuillets octaédriques. Les spectres Mössbauer obtenue sur ce type d'échantillon montre également la présence importante d'un type particulier de Fe octaédrique, identifiable comme du fer en position *trans*-octaédrique (cf. section 3.7.3). Cette entité ne peut pas exister dans un système purement *tv*, mais peut par contre être présente dans une structure *cv* ou bien une structure hybride. Il apparait donc nécessaire de prendre en compte les propriétés structurales particulières de NAu-2 (forte charge octaédrique et organisation autre que *tv*) en considération pour décrire son comportement redox de manière plus juste.

L'extension des modèles structuraux aux autres types d'argiles ferrugineuses, telles les smectites trioctaédriques, les illites, ou bien les micas nécessite également de développer les modèles concernant le processus d'oxydation des argiles, ces structures contenant majoritairement du Fe(II) dans les conditions standards.

6.4. Des mécanismes « homogènes » aux mécanismes hétérogènes

Les travaux de cette thèse se sont restreints au mécanisme de réduction du Fe_{str} par de puissants réducteurs chimiques, tels que la dithionite, capables, sous certaines conditions, de réduire quasi-intégralement des nontronites. Ce mécanisme est supposé agir par les surfaces basales des particules et progresser de manière homogène dans la structure. Par contre, la réduction du Fe_{str} par des réducteurs plus modérés semble procéder par un mécanisme différent, comme ce qui peut être observé avec des bactéries [49, 57, 60], du Fe^{2+} aqueux [58], ou certains produits organiques comme la 1-naphtol [292]. Cet autre mécanisme de réduction est supposé procéder depuis les bordures de la particule et progresser vers le cœur de la particule sous la forme d'un front de réduction (figure 39). Ce mécanisme a surtout été étudié avec des nontronites riches en fer. Comparé à la réduction par de puissants réducteurs chimiques, ce second mode de réduction est cinétiquement plus lent et les niveaux de réduction atteints sont significativement plus bas : quelques % pour les réducteur chimiques tel Fe^{2+} [58] et jusqu'à $\sim 30\%$ avec certaines bactéries [217, 290-291].

Plusieurs considérations permettent d'expliquer les particularités de ce second mécanisme. Tout d'abord, l'accès au Fe_{str} du cœur de la structure semble plus difficile aux réducteurs mis en jeu, vraisemblablement à cause de la présence des feuillets tétraédriques, pour des raisons stériques ou électrostatiques par exemple. Les bordures, quant à elles, présentent un accès plus direct aux sites Fe_{str} , et aussi des sites d'adsorptions préférentiels pour les éléments réducteurs. En outre, les éléments redox adsorbés sur les bordures exposent également des propriétés redox différentes de leurs analogues aqueux. Le Fe^{2+} adsorbés sur les bordures a été par exemple été démontré comme étant plus réducteur que le Fe^{2+} aqueux, mais aussi plus réducteur que le Fe^{2+} échangeable [62] et qu'une partie du Fe^{2+} structural de bordure [58]. Une position au voisinage des bordures de la particule confère

donc des propriétés particulières aux éléments redox. La chimie particulière des bordures est ainsi un des aspects à élucider et à intégrer dans les futurs modèles structuraux pour pouvoir l'étendre aux mécanismes de réduction plus hétérogènes que celui réalisé en présence de puissants réducteurs chimiques.

Le second aspect particulier de ce type de réduction est sa manière de progresser vers le cœur de la structure. Cette progression suggère un transfert indirect des électrons depuis le réducteur externe vers des espèces présentes au-delà des bordures, plus profondément dans la structure. Au lieu d'être transféré directement (à travers les feuillets tétraédriques) du réducteur externe au Fe(III) présent dans le cœur du feuillet octaédrique, l' e^- serait transmis d'un site Fe à l'autre (figure 39). Ce type de mécanisme de transfert de charge entre cations d'un même élément, mais de valences différentes, a déjà été identifié dans la littérature sous la forme d'IVCT (Inter-Valence Charge Transfert of Charge) [7, 32, 235-236]. Si ce mécanisme est évoqué dans le cadre de l'oxydation des micas [235-236] (cf. section 8.1.3), celui-ci n'a semble-t-il jamais été auparavant été relié de manière évidente aux mécanismes de réduction « par les bordures » dans les smectites dioctaédriques. D'autres aspects particuliers de ce type de réduction (autre que les aspects bordure et « progression en front ») motivent cette hypothèse. Ce type de réduction est en effet plus limité que la réduction par les réducteurs chimiques plus puissants, aussi bien du point de vue cinétique qu'en termes de niveau de réduction maximum. Dans les nontronites, les niveaux de réduction maximum, obtenus avec certains types de bactéries, sont de ~30% [217], et les changements structuraux induits semblent réversibles (hormis la dissolution). C'est le couplage entre les propriétés redox des réducteurs mis en jeu et la manière dont la réduction va progresser dans la structure qui peut expliquer le fait que ce type de réduction est plus lent et plus limité. L'impossibilité d'induire des changements structuraux significatifs (tels que la migration importante de cations octaédriques) limite le domaine de réduction à des niveaux modérés. Les processus d'inter-conversion entre sites Fe(II) et Fe(III) sont supposés plus lents que des transferts d'électrons avec des espèces externes. La cinétique du mécanisme de réduction par les bordures serait ainsi elle-même assujettie à celle des mécanismes d'IVCT.

La figure 39 présente un scénario suivant ces hypothèses, pour une structure de nontronite simplifiée (uniquement Fe dans le feuillet octaédriques et Si dans les feuillets tétraédriques). Le mécanisme de réduction par les bordures peut être divisé en deux séquences. Le Fe(III) situé en bordure est réduit par l'espèce externe dans la première séquence. Ceci aurait pour effet de générer des hétérogénéités dans les domaines proches de la structure, et d'augmenter localement la distorsion. Cela serait en fait le réducteur externe qui générerait un champ de distorsion. La seconde phase débute une fois que le Fe(III) accessible au réducteur externe a été converti en Fe(II). Durant cette séquence, le fer situé plus en profondeur est réduit par inter-conversion, et les sites Fe(III) présent à la structure sont restaurés. Cette seconde phase se termine une fois que les distorsions locales ont été diminuées et que la structure est stabilisée. Des sites Fe(III) étant de nouveau accessible au réducteur externe, c'est de nouveau la première séquence qui se produit, et ainsi de suite. C'est ainsi qu'un front de réduction progresserait dans la structure. L'étape cinétiquement limitante correspondrait à la seconde phase du mécanisme (mettant en jeu des phénomènes d'inter conversion). L'avancement maximal de la réaction serait, quant à lui, conditionné par l'étendue du champ de distorsion que peut générer le réducteur. Il faut de plus noter que le scénario présenté sur la figure 39 correspondrait à une telle réduction dans une structure de nontronite simplifiée et initialement homogène (uniquement Fe dans le feuillet octaédrique et Si dans les feuillets tétraédriques). Dans des structures plus réalistes, la progression du front de réduction devrait aussi être conditionnée par d'autres facteurs

structuraux : formes des bordures, présence de substitutions dans les feuillets octaédriques et tétraédriques, de défauts (trous, domaines trioctaédriques), de Fe en position *trans* ou *cis*, de l'existence de chaînes de sites Fe plus ou moins longues, etc. La question de l'avancement de la réduction se pose également pour des structures moins riches en Fe_{str}, dans lesquelles celui-ci est plus dilué.

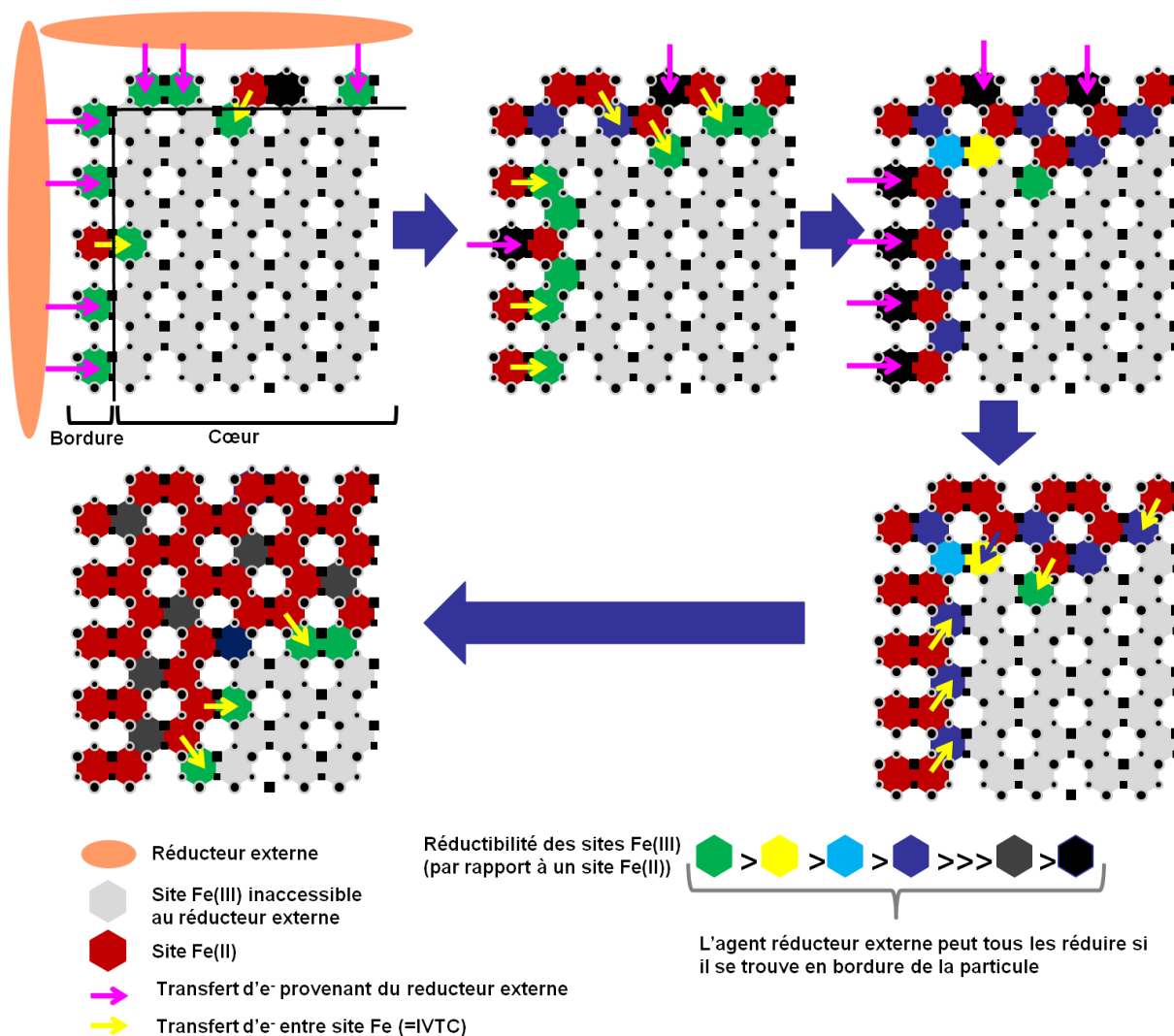


Figure 39: mécanisme de réduction du Fe_{str} « par les bordures » dans un feuillet octaédrique uniquement occupé par fer.

Il faut également noter qu'un mécanisme analogue peut être attendu concernant l'oxydation des smectites trioctaédriques ou d'autres phyllosilicates riches en Fe(II) (ex : illites et biotite). Le mécanisme d'oxydation dans ces structures est, en effet, supposé progresser sous la forme d'un front d'oxydation progressant depuis les bords des cristaux.

6.5. Quelques pistes à explorer

6.5.1. Modèles structuraux

Les phénomènes suivants pourraient être, à terme, inclus dans l'algorithme développé dans cette thèse :

- phénomènes de dissolution ;
- migrations intensives des cations lors de réduction avancées ;
- IVCT ;
- présence des bordures et de leur chimie particulière ;
- structure cv ;
- présence de défauts de types trous dans la structure initiale (cas des argiles avec contenu octaédrique < 4) ;
- mécanisme de réduction par les bordures ;
- réaction inverse : réoxydation.

La structure de l'algorithme de calcul devrait permettre de telles améliorations.

6.5.2. Acquisitions électrochimiques et chimiques

Il a été montré que les données actuellement disponibles ne permettent pas de calibrer et de valider entièrement un modèle thermodynamique des phénomènes redox dans le feuillet. Il faudrait poursuivre les acquisitions expérimentales en chimie avec des mesures de CEC versus m_{rel} en réduction comme en réoxydation, sur plus d'échantillons (nontronites/ beidellites, montmorillonites) couplées à des acquisitions spectrométriques (IR, EXAFS, XANES, DRX, Mössbauer, reflectance), afin de bien identifier les domaines de réversibilités et les spécificités de chaque type de structure cristallographique. Par ailleurs, le travail en électrochimie n'en est qu'à son début et il faudrait en particulier effectuer des MER et MEO sur des cycles plus restreints en amplitude voltamétrique, et ce, sur plusieurs familles d'échantillons afin de contraindre la relation évolution de la structure / évolution du Eh du fer structural.

7. Références bibliographiques

1. F. Miomandre; S. Sadki; P. Audebert; R. Méallet-Renault, *Electrochimie - Des concepts aux applications. 2nd Edition*. Dunod: Paris, **2005**.
2. E. Murad; W. R. Fischer, in: *Iron in Soils and Clay Minerals*. J. W. Stucki; B. A. Goodman; U. Schwertmann (Eds.), D. Reidel: Dordrecht, **1988**; pp 1-18.
3. J. W. Stucki; D. C. Golden; C. B. Roth. Effects of reduction and reoxidation of structural iron on the surface charge and dissolution of dioctahedral smectites. *Clays & Clay Minerals* **1984**, 32, 350-356.
4. J. W. Stucki; P. F. Low; C. B. Roth; D. C. Golden. Effects of oxidation-state of octahedral iron on clay swelling. *Clays and Clay Minerals* **1984**, 32, 357-362.
5. T. B. Hofstetter; R. P. Schwarzenbach; S. B. Haderlein. Reactivity of Fe(II) species associated with clay minerals. *Environmental Science and Technology* **2002**, 37, 519-528.
6. T. B. Hofstetter; A. Neumann; R. P. Schwarzenbach. Reduction of Nitroaromatic Compounds by Fe(II) Species Associated with Iron-Rich Smectites. *Environmental Science and Technology* **2006**, 40, 235-242.
7. A. Neumann; T. B. Hofstetter; M. Lüssi; O. A. Cirpka; S. Petit; R. P. Schwarzenbach. Assessing the Redox Reactivity of Structural Iron in Smectites Using Nitroaromatic Compounds As Kinetic Probes. *Environmental Science & Technology* **2008**, 42, 8381-8387.
8. A. Neumann; T. B. Hofstetter; M. Skarpeli-Liati; R. P. Schwarzenbach. Reduction of Polychlorinated Ethanes and Carbon Tetrachloride by Structural Fe(II) in Smectites. *Environmental Science & Technology* **2009**, 43, 4082-4089.
9. A. F. White; A. Yee. Aqueous oxidation-reduction kinetics associated with coupled electron-cation transfer from iron-containing silicates at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1985**, 49, 1263-1275.
10. J. W. Stucki; W. L. Anderson. The quantitative assay of minerals for Fe²⁺ and Fe³⁺ using 1,10-Phenanthroline: II. A photochemical method. *Soil Science Society of America Journal* **1981**, 45, 638-641.
11. J. W. Stucki; W. L. Anderson. The quantitative assay of minerals for Fe²⁺ and Fe³⁺ using 1,10-Phenanthroline: I. Sources of variability. *Soil Science Society of America Journal* **1981**, 45, 633-637.
12. P. Komadel; J. W. Stucki. Quantitative assay of minerals for Fe²⁺ and Fe³⁺ using 1,10-phenanthroline: III. A rapid photochemical method. *Clays & Clay Minerals* **1988**, 36, 379-381.
13. J. E. Amonette; J. C. Templeton. Improvements to the quantitative assay of non-refractory minerals for Fe(II) and total Fe using 1,10-Phenanthroline. *Clays & Clay Minerals* **1998**, 46, 51-62.
14. C. M. Cardile; J. H. Johnston. Structural studies of nontronite with different iron contents by ⁵⁷Mössbauer spectroscopy *Clays & Clay Minerals* **1985**, 33, 295-300.
15. D. M. Sherman; D. Vergo. Optical (diffuse reflectance) and Mössbauer spectroscopic study of nontronite and related Fe-bearing smectites. *American Mineralogist* **1988**, 73, 1346-1354.
16. B. A. Goodman; J. D. Russel; A. R. Fraser. A Mössbauer and I.R. spectroscopic study of the structure of nontronite. *Clays & Clay Minerals* **1976**, 24, 53-59.

17. J. D. Cashion; W. P. Gates; G. M. Riley. Origin of the two quadrupole doublets in NAu-1 nontronite. *Journal of Physics: Conferences Series* **2010**, 217.
18. D. G. Rancourt. Mössbauer spectroscopy of minerals I. Inadequacy of Lorentzian-line doublets in fitting spectra arising from quadrupole splitting distributions. *Physics and Chemistry of Minerals* **1994**, 21, 244-249.
19. D. Bonnin; G. Calas; H. Suquet; H. Pezerat. Site occupancy of Fe³⁺ in Garfield Nontronite: A spectroscopic study. *Earth and Environmental Science* **1985**, 12, 55-64.
20. V. A. Drits; B. A. Sakharov, *X-Ray structure analysis of mixed-layer minerals*. Dokl. Akad. Nauk SSSR: Moscow, **1976**; p 256.
21. V. A. Drits in: *Some aspects of the study of the real crystal structure of clay minerals*. 5th Meeting of the European Clay Groups, Prague, **1983**; Prague; pp 33-42.
22. A. Plançon; V. A. Drits; B. A. Sakharov; Z. I. Gilan; J. Ben Brahim. Powder diffraction by layered minerals containing different layers and/or stacking defects. Comparison between Markovian and non-Markovian models. *Journal of Applied Crystallography* **1983**, 16, 62-69.
23. V. A. Drits in: *Mixed-layer minerals: Diffraction methods and structural features*. International Clay Conference, Denver, **1985**; L. G. Schultz; H. Van Olphen; F. A. Mumpton (Eds.), Clay Minerals Society: Denver; pp 33-45.
24. V. A. Drits; C. Tchoubar, *X-ray diffraction by disordered lamellar structures: Theory and applications to microdivided silicates and carbons*. Springer-Verlag: Berlin, **1990**; p 371.
25. J. D. Cashion; W. P. Gates; A. Thomson. Mössbauer and IR analysis of iron sites in four ferruginous smectites. *Clay Minerals* **2008**, 43, 83-93.
26. W. P. Gates. Cation mass-valence sum (CM-VS) approach to assigning OH-bending bands in dioctahedral smectites. *Clays & Clay Minerals* **2008**, 56, 10-22.
27. C. I. Fialips; D. Huo; L. B. Yan; J. Wu; J. W. Stucki. Infrared study of reduced and reduced-reoxidized ferruginous smectite. *Clays and Clay Minerals* **2002**, 50, 455-469.
28. C.-I. Fialips; D. Huo; L. Yan; J. Wu; J. W. Stucki. Effect of Fe oxidation state on the IR spectra of Garfield nontronite *American Mineralogist* **2002**, 87, 630-641.
29. A. Neumann; S. Petit; T. B. Hofstetter. Evaluation of redox-active iron sites in smectites using middle and near infrared spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2011**, 75, 2336-2355.
30. D. Vantelon; M. Pelletier; L. Michot; O. Barrès; F. Thomas. Fe, Mg and Al distribution in the octahedral sheet of montmorillonites. An infrared study in the OH-bending region. *Clay Minerals* **2001**, 36, 369-379.
31. D. Vantelon; E. Montarges-Pelletier; L. J. Michot; V. Brioris; F. Thomas. Iron distribution in the octahedral sheet of dioctahedral smectites. A Fe K-edge X-ray absorption spectroscopy study. *Physics and Chemistry of Minerals* **2003**, 30, 44-53.
32. P. R. Lear; J. W. Stucki. Intervalence electron-transfer and magnetic exchange in reduced nontronite. *Clays and Clay Minerals* **1987**, 35, 373-378.
33. P. Komadel; P. R. Lear; J. W. Stucki. Reduction and reoxidation of nontronite: extent of reduction and reduction rates. *Clays & Clay Minerals* **1990**, 38, 203-208.
34. A. Manceau; V. A. Drits; B. Lanson; D. L. Chateigner; J. Wu; D. Huo; W. P. Gates; J. W. Stucki. Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites: 2. Crystal chemistry of reduced garfield nontronite. *American Mineralogist* **2000**, 85, 153-172.

35. A. Manceau; B. Lanson; V. A. Drits; D. L. Chateigner; W. P. Gates; J. Wu; D. Huo; J. W. Stucki. Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites: 1. Crystal chemistry of oxidized reference nontronites. *American Mineralogist* **2000**, 85, 133-152.
36. P. Komadel; J. Madejova; D. A. Laird; Y. Xia; J. W. Stucki. Reduction of Fe(III) in griffithite. *Clay Minerals* **2000**, 35, 625-634.
37. C. A. Gorski; L. Klüpfel; A. Voegelin; M. Sander; T. B. Hofstetter. Redox properties of structural Fe in clay minerals: 2. Electrochemical and spectroscopic characterization of electron transfer irreversibility in ferruginous smectite, SWa-1. *Environmental Science & Technology* **2012**, 46, 9369-9377.
38. W. P. Gates; P. G. Slade; A. Manceau; B. Lanson. Site occupancies by iron in nontronites. *Clays and Clay Minerals* **2002**, 50, 223-239.
39. R. B. Merola; M. M. McGuire. Crystallographic site distribution and redox activity of Fe in nontronites determined by optical spectroscopy. *Clays & Clay Minerals* **2009**, 57, 771-778.
40. L. G. Dainyak; V. S. Rusakov; I. A. Sukhorukov; B. B. Zviagina; V. A. Drits. An improved model for the interpretation of Mössbauer spectra of dioctahedral 2:1 *trans*-vacant Fe-rich micas: refinement of parameters. *European Journal of Mineralogy* **2009**, 21, 995-1008.
41. A. Gehin; J. M. Greneche; C. Tournassat; L. Charlet in: *Specific sorption of Fe(II) on synthetic montmorillonite in anoxic conditions. Mössbauer evidences for iron surface oxidation in absence of clay structural oxidant*. Goldschmidt Geochemistry, Copenhagen - Denmark, 5-11/06, **2004**; F. A. Podosek (Ed.) *Geochimica et Cosmochimica Acta*: Copenhagen - Denmark; p A164.
42. Y. Xiang; G. Villemure. Electrodes modified with synthetic clay minerals: Evidence of direct electron transfer from structural iron sites in the clay lattice. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 381, 21-27.
43. G. Villemure, in: *Electrochemical properties of clays*. A. Fitch (Ed.) CMS Workshop Lecture Series: The Clay Minerals Society: Aurora, Colorado, **2002**; Vol. 12, pp 149-185.
44. C. A. Gorski; A. Neumann; M. Sander; T. B. Hofstetter. Assessing the redox properties of structural iron-bearing clay minerals using electrochemical and spectroscopic approaches. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2011**, 242.
45. C. A. Gorski; M. Aeschbacher; D. Soltermann; A. Voegelin; B. Baeyens; M. Marques Fernandes; T. B. Hofstetter; M. Sander. Redox properties of structural Fe in clay minerals: 1. Electrochemical quantification of electron donating and accepting capacities of smectites. *Environmental Science & Technology* **2012**, 46, 9360-9368.
46. J. W. Stucki; G. W. Bailey; H. M. Gan. Oxidation-reduction mechanisms in iron-bearing phyllosilicates. *Applied Clay Science* **1996**, 10, 417-430.
47. J. W. Stucki; K. Lee; L. Zhang; R. A. Larson. Effects of iron oxidation state on the surface and structural properties of smectites. *Pure Applied Chemistry* **2002**, 74, 2145-2158.
48. J. W. Stucki, in: *Handbook of Clay Science*. F. Bergaya; B. K. G. Theng; G. Lagaly (Eds.), Amsterdam, **2005**.
49. P. Komadel; J. Madejova; J. W. Stucki. Structural Fe(III) reduction in smectites. *Applied Clay Science* **2006**, 34, 88-94.
50. J. W. Stucki, in: *Handbook of clay science*. F. Bergaya; B. K. G. Theng; G. Lagaly (Eds.), Elsevier: Amsterdam, **2006**; pp 423-475.

51. J. W. Stucki. A review of the effects of iron redox cycles on smectite properties. *Comptes Rendus Geoscience* **2011**, 343, 199-209.
52. A. Neumann; M. Sander; T. B. Hofstetter, in: *Aquatic Redox Chemistry*. American Chemical Society: **2011**; Vol. 1071, pp 361-379.
53. N. Güven, in: *Hydrous phyllosilicates*. S. W. Bailey (Ed.) Mineralogical Society of America: Washington DC, **1988**; Vol. 19, pp 497-559.
54. C. Tournassat; M. Bizi; G. Braibant; C. Crouzet, in: *Journal of Colloid and Interface Science*, **2011**; Vol. 364, pp 443-54.
55. V. A. Drits; B. B. Zviagina. *Trans-vacant and cis-vacant 2:1 layer silicates: structural features, identification, and occurrence*. *Clays & Clay Minerals* **2009**, 57, 405-415.
56. J. W. Stucki; D. C. Golden; C. B. Roth. Preparation and handling of dithionite-reduced smectite suspensions. *Clays & Clay Minerals* **1984**, 32, 191-197.
57. V. Ernstsén; W. P. Gates; J. W. Stucki. Microbial reduction of structural iron in clays - A renewable source of reduction capacity. *Journal of Environmental Quality* **1998**, 27, 761-766.
58. M. V. Schaefer; C. A. Gorski; M. M. Scherer. Spectroscopic evidence for interfacial Fe(II)-Fe(III) electron transfer in a clay mineral. *Environmental Science & Technology* **2011**, 45, 540-545.
59. L. J. Arroyo; F. Li; B. J. Teppen; C. T. Johnston; S. A. Boyd. Oxidation of 1-naphtol coupled to reduction of structural Fe(3+) in smectite. *Clays and Clay Minerals* **2005**, 53, 587-596.
60. J. W. Stucki; J. E. Kostka. Microbial reduction of iron in smectite. *Compte-Rendu Geosciences* **2006**, 338, 468-475.
61. I. Rozenson; L. Heller-Kallai. Reduction and oxidation of Fe³⁺ in dioctahedral smectites - 1: Reduction with hydrazine and dithionite. *Clays & Clay Minerals* **1976**, 24.
62. T. B. Hofstetter; R. P. Schwarzenbach; S. B. Haderlein. Reactivity of Fe(II) species associated with clay minerals. *Environmental Science and Technology* **2003**, 37, 519-528.
63. V. A. Drits; A. Manceau. A model for the mechanism of Fe³⁺ to Fe²⁺ reduction in dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals* **2000**, 48, 185-195.
64. J. E. Amonette, in: *Electrochemical properties of clays*. A. Fitch (Ed.) CMS Workshop Lecture Series: The Clay Minerals Society: Aurora, Colorado, **2002**; Vol. 12, pp 89-147.
65. R. G. Burns, *Mineralogical implication of crystal field theory*. 2nd edition. Cambridge ed.; Cambridge University Press: New York, **1993**; p 541.
66. B. J. Wood; R. G. J. Strens. Calculation of crystal field splittings in distorted coordination polyhedra: spectra and thermodynamic properties of minerals. *Mineralogical Magazine* **1972**, 38, 909-917.
67. C. J. Ballhausen. Studies of absorption spectra II. Theory of copper(II) spectra. *Danske Videnskabernes Selskab* **1954**, 29, 3-18.
68. F. Basolo; R. G. Pearson, *Mechanisms of inorganic reactions*. 2nd edition ed.; Wiley: New York, **1967**.
69. B. J. Wood, in: *Advances in Physical Geochemistry Volume 1: Thermodynamics of Minerals and Melts*. R. C. Newton; A. Navrotsky; B. J. Wood (Eds.), Springer-Verlag: New York, **1981**; pp 63-84.
70. D. L. Geatches; S. J. Clark; H. C. Greenwell. Iron reduction in nontronite-type clay minerals: Modelling a complex system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2012**, 81, 13-27.

71. D. R. Veblen. Microstructure and Mixed Layering in Intergrown Wonesite, Chlorite, Talc, Biotite and Kaolinite. *American Mineralogist* **1983**, 68, 566-580.
72. J. Schott; R. A. Berner. X-ray Photoelectron Studies of the Mechanism of Iron Silicate Dissolution During Weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1983**, 47, 2233-2240.
73. R. M. Garrels; P. Howard. Reactions of Feldspar and Mica with Water at Low Temperature and Pressure. *Clays & Clay Minerals* **1959**, 6, 68-88.
74. W. Stumm; J. J. Morgan. Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. **1970**.
75. A. Fitch. Clay-modified electrodes: a review. *Clays & Clay Minerals* **1990**, 38, 391-400.
76. Z. Navratilova; P. Kula. Clay modified electrodes: present applications and prospects. *Electroanalysis* **2003**, 15, 837-846.
77. S. Cosnier. Biosensors based on electropolymerized films: new trends. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2003**, 377, 507-520.
78. C. Mousty. Sensors and biosensors based on clay modified electrodes - new trends. *Applied Clay Science* **2004**, 27, 159-177.
79. J. M. Zen; A. S. Kumar. The prospects of clay mineral electrodes. *Analytical Chemistry* **2004**, 76, 205A-211A.
80. C. Mousty. Biosensing applications of clay-modified electrodes: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2010**, 396, 315-325.
81. S. M. Macha; A. Fitch. Clays as architectural units at modified-electrodes. *Mikrochimica Acta* **1998**, 128, 1-18.
82. A. J. Bard; T. Mallouk, in: *Molecular design of electrode surfaces* R. W. Murray (Ed.) Wiley: New York, **1992**; Vol. 22, pp 271-311.
83. M. D. Baker; C. Senaratne, in: *Frontiers of electrochemistry, volume 3: The Electrochemistry of novel materials*. J. Lipowski; P. N. Ross (Eds.), VCH: New York, **1994**; pp 339-380.
84. S. Therias; C. Mousty. Electrodes modified with synthetic anionic clays. *Applied Clay Science* **1995**, 10, 147-162.
85. A. Fitch; J. E. Amonette; S. Baker; E. P. Giannelis; S. Macha; E. Manias; A. Z. Panagiotopoulos; G. Villemure; A. Yamagishi; D. B. Zax, in: A. Fitch (Ed.) *The Clay Mineral Society: Aurora*, **2002**.
86. P. K. Ghosh; A. J. Bard. Clay-modified electrodes. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, 105, 5691-5693.
87. A. Fitch; A. Lavyfeder; S. A. Lee; M. T. Kirsh. Montmorillonite face surface associated Cr(bpy)₃³⁺ monitored electrochemically. *Journal of Physical Chemistry* **1988**, 92, 6665-6670.
88. J. M. Zen; S. H. Jeng; H. J. Chen. Catalysis of the electroreduction of hydrogen peroxide by nontronite clay coatings on glassy carbon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, 408, 157-163.
89. C. J. Song; G. Villemure. Effect of decreasing film thickness on the electrochemical responses of cations adsorbed in clay-modified electrodes. *Electrochimica Acta* **2007**, 52, 6509-6516.
90. P. Falaras; F. Lezou. Electrochemical behavior of acid activated montmorillonite modified electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, 455, 169-179.
91. B. Brahimi; P. Labbe; G. Reverdy. Electrochemical behavior of clay modified electrodes in the presence of cationic surfactant *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1989**, 267, 343-349.

92. B. Keita; A. Belhouari; L. Nadjo. Oxometalate-clay-modified electrodes: Pillaring of layered double hydroxide anion-exchanging clays by metatungstate *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1991**, 314, 345-352.
93. S. A. John; K. V. Gobi; A. Ramasubbu; R. Ramaraj. Photoinduced electron transfer reactions at methylene blue adsorbed nafion and clay coated electrodes *Research on Chemical Intermediates* **1992**, 18, 203-210.
94. M. T. Carter; A. J. Bard. Clay-modified electrodes: 7. The electrochemical behavior of tetrathiafulvalenium-montmorillonite modified electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1987**, 229, 191-214.
95. C. M. Castro-Acuna; F. R. F. Fan; A. J. Bard. Clay-modified electrodes: 8. Electrochemical behavior at montmorillonite and polypyrrole-montmorillonite films on platinum and glassy carbon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1987**, 234, 347-353.
96. G. Villemure; A. J. Bard. Clay-modified electrodes: 9. Electrochemical studies of the electroactive fraction of adsorbed species in reduced-charge and preadsorbed clay films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1990**, 282, 107-121.
97. S. A. Lee; A. Fitch. Conductivity of clay-modified electrodes: alkali metal cation hydration and film preparation effects. *Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94, 4998-5004.
98. P. Joo; A. Fitch; S. H. Park. Transport in hydrophobized montmorillonite thin films. *Environmental Science & Technology* **1997**, 31, 2186-2192.
99. S. Letaief; I. K. Tonle; T. Diaco; C. Detellier. Nanohybrid materials from interlayer functionalization of kaolinite. Application to the electrochemical preconcentration of cyanide. *Applied Clay Science* **2008**, 42, 95-101.
100. A. A. Issa; Y. S. Al-Degs; N. A. Al-Rabady. Deposition of two natural clays on a Pt surface using potentiostatic and spin-coating techniques: a comparative study. *Clay Minerals* **2008**, 43, 501-510.
101. J. M. Zen; W. M. Wang; G. Ilangoan. Adsorptive potentiometric stripping analysis of dopamine on clay-modified electrode. *Analytica Chimica Acta* **1998**, 372, 315-321.
102. V. M. Martinez; F. U. Arbeloa; J. B. Prieto; T. A. Lopez; I. L. Arbeloa. Characterization of supported solid thin films of laponite clay. Intercalation of rhodamine 6G laser dye. *Langmuir* **2004**, 20, 5709-5717.
103. N. A. Kotov; T. Haraszti; L. Turi; G. Zavala; R. E. Geer; I. Dekany; J. H. Fendler. Mechanism of and defect formation in the self-assembly of polymeric polycation-montmorillonite ultrathin films. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, 6821-6832.
104. Y. Hotta; K. Inukai; M. Taniguchi; M. Nakata; A. Yamagishi. A clay self-assembled on a gold surface as studied by atomic force microscopy and electrochemistry. *Langmuir* **1997**, 13, 6697-6703.
105. Y. Hotta; K. Inukai; M. Taniguchi; A. Yamagishi. A clay self-assembled on a gold surface. *Chemistry Letters* **1997**, 83-84.
106. Y. Hotta; M. Taniguchi; K. Inukai; A. Yamagishi. Formation of thin films of clay-organic complexes with an application as an electrode modifier. *Langmuir* **1996**, 12, 5195-5201.
107. Y. Hotta; K. Inukai; M. Taniguchi; A. Yamagishi. Electrochemical behavior of hexammineruthenium(III) cations in clay-modified electrodes prepared by the Langmuir-Blodgett method. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, 429, 107-114.

108. Y. Hotta; M. Taniguchi; K. Inukai; A. Yamagishi. Clay-modified electrodes prepared by the Langmuir-Blodgett method. *Clay Minerals* **1997**, 32, 79-88.
109. K. Inukai; Y. Hotta; S. Tomura; M. Takahashi; A. Yamagishi. Preparation of the Langmuir-Blodgett film of a clay-alkylammonium adduct and its use as a barrier for interlayer photoinduced electron transfer. *Langmuir* **2000**, 16, 7679-7684.
110. J. X. He; K. Kobayashi; Y. M. Chen; G. Villemure; A. Yamagishi. Electrocatalytic response of GMP on an ITO electrode modified with a hybrid film of Ni(II)-Al(III) layered double hydroxide and amphiphilic Ru(II) cyanide complex. *Electrochemistry Communications* **2001**, 3, 473-477.
111. J. X. He; K. Kobayashi; M. Takahashi; G. Villemure; A. Yamagishi. Preparation of hybrid films of an anionic Ru(II) cyanide polypyridyl complex with layered double hydroxides by the Langmuir-Blodgett method and their use as electrode modifiers. *Thin Solid Films* **2001**, 397, 255-265.
112. J. X. He; H. Sato; P. J. Yang; A. Yamagishi. Preparation of a novel clay/metal complex hybrid film and its catalytic oxidation to chiral 1,1'-binaphthol. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, 560, 169-174.
113. J. X. He; A. Yamagishi; M. Iwao; Y. Abe; Y. Umemura. Creation of a novel solid surface as a model photosynthetic system. II: Application of the LB and self-assembly methods to fixation of a light-driven polypyridyl Ru(II) complex. *Electrochemistry Communications* **2004**, 6, 61-65.
114. J. X. He; H. Sato; Y. Umemura; A. Yamagishi. Sensing of molecular chirality on an electrode modified with a clay-metal complex hybrid film. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 4679-4683.
115. Y. Umemura; A. Yamagishi; R. Schoonheydt; A. Persoons; F. De Schryver. Langmuir-Blodgett films of a clay mineral and ruthenium(II) complexes with a noncentrosymmetric structure. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 992-997.
116. Y. Umemura; A. Yamagishi; R. Schoonheydt; A. Persoons; F. De Schryver. Formation of hybrid monolayers of alkylammonium cations and a clay mineral at an air-water interface: clay as an inorganic stabilizer for water-soluble amphiphiles. *Thin Solid Films* **2001**, 388, 5-8.
117. Y. Umemura; A. Yamagishi; R. Schoonheydt; A. Persoons; F. De Schryver. Fabrication of hybrid films of alkylammonium cations ($C_nH_{2n+1}NH_3^+$; $n=4-18$) and a smectite clay by the Langmuir-Blodgett method. *Langmuir* **2001**, 17, 449-455.
118. Y. Umemura. Hybrid films of a clay mineral and an iron(II) complex cation prepared by a combined method of the Langmuir-Blodgett and self-assembly techniques. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 11168-11171.
119. Y. Umemura; Y. Einaga; A. Yamagishi. Formation of a stable thin sheet of Prussian blue in a clay-organic hybrid film. *Materials Letters* **2004**, 58, 2472-2475.
120. Y. Umemura; E. Shinohara. Formation of Langmuir-Blodgett films of a clay and a water-soluble alkylammonium cation. *Langmuir* **2005**, 21, 4520-4525.
121. A. Yamagishi; Y. Umemura; K. Tamura; K. Inukai. Preparation of clay/metal complex hybrid films by the Langmuir-Blodgett method. *Kobunshi Ronbunshu* **2000**, 57, 311-323.
122. E. Tamura; H. Setsuda; M. Taniguchi; A. Yamagishi. Application of the Langmuir-Blodgett technique to prepare a clay-metal complex hybrid film. *Langmuir* **1999**, 15, 6915-6920.
123. X. Q. Chang; S. Wang; D. J. Lin; W. P. Guan; H. Zhou; S. M. Huang. Photoelectrocatalytic oxidation of GMP on an ITO electrode modified with clay/ $[Ru(phen)_2(dC18bpy)]^{2+}$ hybrid film. *Science in China Series B-Chemistry* **2009**, 52, 318-324.

124. J. Yoshida; K. Saruwatari; J. Kameda; H. Sato; A. Yamagishi; L. S. Sun; M. Corriea; G. Villemure. Electron transfer through clay monolayer films fabricated by the Langmuir- Blodgett technique. *Langmuir* **2006**, 22, 9591-9597.
125. C. J. Song; G. Villemure. Preparation of clay-modified electrodes by electrophoretic deposition of clay films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 462, 143-149.
126. W. Lin; C. A. Wang; Y. Huang, in: *High-Performance Ceramics V, Pts 1 and 2*. W. Pan; J. H. Gong (Eds.), Trans Tech Publications Ltd: Stafa-Zurich, **2008**; Vol. 368-372, pp 1825-1827.
127. J. M. Zen; A. S. Kumar; H. W. Chen. Electrochemical formation of Prussian blue in natural iron-intercalated clay and cinder matrixes. *Electroanalysis* **2000**, 12, 542-545.
128. J. Wang; T. Martinez. Trace analysis at clay-modified carbon paste electrodes. *Electroanalysis* **1989**, 1, 167-172.
129. B. Ogorevc; X. H. Cai; I. Grabec. Determination of traces of copper by anodic stripping voltammetry after its preconcentration via an ion-exchange route at carbon paste electrodes modified with vermiculite. *Analytica Chimica Acta* **1995**, 305, 176-182.
130. P. Kula; Z. Navratilova; P. Kulova; M. Kotoucek. Sorption and determination of Hg(II) on clay modified carbon paste electrodes. *Analytica Chimica Acta* **1999**, 385, 91-101.
131. S. S. Hu. Electrocatalytic reduction of molecular oxygen on a sodium montmorillonite-methyl viologen carbon paste chemically modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 463, 253-257.
132. I. G. Svegl; B. Ogorevc. Soil-modified carbon paste electrode: a useful tool in environmental assessment of heavy metal ion binding interactions. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **2000**, 367, 701-706.
133. M. Colilla; M. Darder; P. Aranda; E. Ruiz-Hitzky. Amperometric sensors based on mercaptopyrindine - Montmorillonite intercalation compounds. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 708-715.
134. I. K. Tonle; E. Ngameni; A. Walcarius. Preconcentration and voltammetric analysis of mercury(II) at a carbon paste electrode modified with natural smectite-type clays grafted with organic chelating groups. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2005**, 110, 195-203.
135. S. Alpat; S. K. Alpat; A. Telefoncu. A sensitive determination of dopamine in the presence of ascorbic acid using a nafion-coated clinoptilolite-modified carbon paste electrode. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2005**, 383, 695-700.
136. B. Rezaei; M. Ghiaci; M. E. Sedaghat. A selective modified bentonite-porphyrin carbon paste electrode for determination of Mn(II) by using anodic stripping voltammetry. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2008**, 131, 439-447.
137. Y. Kong; X. H. Chen; J. H. Ni; S. P. Yao; W. C. Wang; Z. Y. Luo; Z. D. Chen. Palygorskite-expanded graphite electrodes for catalytic electro-oxidation of phenol. *Applied Clay Science* **2010**, 49, 64-68.
138. G. Y. Xu; J. S. Fan; K. Jiao. Immobilizing DNA on clay mineral modified carbon paste electrodes. *Applied Clay Science* **2008**, 40, 119-123.
139. Y. Shih; J. M. Zen; H. H. Yang. Determination of codeine in urine and drug formulations using a clay-modified screen-printed carbon electrode. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2002**, 29, 827-833.

140. J. M. Zen; Y. Y. Lai; H. H. Yang; A. S. Kumar. Multianalyte sensor for the simultaneous determination of hypoxanthine, xanthine and uric acid based on a preanodized nontronite-coated screen-printed electrode. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2002**, 84, 237-244.
141. J. M. Zen; H. P. Chen; A. S. Kumar. Disposable clay-coated screen-printed electrode for amitrole analysis. *Analytica Chimica Acta* **2001**, 449, 95-102.
142. Y. Shih; J. M. Zen. An electrochemical sensor based on a clay-coated screen-printed electrode for the determination of arbutin. *Analytica Chimica Acta* **2000**, 412, 63-68.
143. Y. Shih; J. M. Zen. Voltammetric determination of kojic acid in cosmetic bleaching products using a disposable screen-printed carbon electrode. *Electroanalysis* **1999**, 11, 229-233.
144. Y. Shih; J. M. Zen. Determination of magnesium ascorbyl phosphate in cosmetic bleaching products using a disposable screen-printed carbon electrode. *Journal of the Chinese Chemical Society* **1999**, 46, 865-870.
145. J. M. Zen; C. T. Hsu; Y. L. Hsu; J. W. Sue; E. D. Conte. Voltammetric peak separation of dopamine from uric acid in the presence of ascorbic acid at greater than ambient solution temperatures. *Analytical Chemistry* **2004**, 76, 4251-4255.
146. F. R. F. Fan; A. J. Bard. Polymer-films on electrodes 19. Electrochemical-behavior at polypyrrole-nafion and polypyrrole-clay thin-films on glassy-carbon electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* **1986**, 133, 301-304.
147. P. Aranda; M. Darder; R. Fernandez-Saavedra; M. Lopez-Blanco; E. Ruiz-Hitsky. Relevance of polymer- and biopolymer-clay nanocomposites in electrochemical and electroanalytical applications. *The Solid Films* **2006**, 495, 104-112.
148. K. Anuar; S. Murali; A. Fariz; H. N. M. M. Ekramul. Conducting polymer / clay composites: preparation and characterization. *Materials Science* **2004**, 10, 255-258.
149. P. W. Faguy; W. L. Ma; J. A. Lowe; W. P. Pan; T. Brown. Conducting polymer-clay composites for electrochemical applications. *Journal of Materials Chemistry* **1994**, 4, 771-772.
150. R. Fernandez-Saavedra; M. Darder; A. Gomez-Aviles; P. Aranda; E. Ruiz-Hitsky. Polymer-clay nanocomposites as precursors of nanostructured carbon materials for electrochemical devices: Templating effect of clays. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2008**, 8, 1741-1750.
151. R. M. G. Rajapakse; K. Murakami; H. M. N. Bandara; R. M. M. Y. Rajapakse; K. Velauthamurti; S. Wijeratne. Preparation and characterization of electronically conducting polypyrrole-montmorillonite nanocomposite and its potential application as a cathode material for oxygen reduction. *Electrochimica Acta* **2010**, 55, 2490-2497.
152. D. K. Pradhan; R. N. P. Choudhary; B. K. Samantaray. Studies of dielectric relaxation and AC conductivity behavior of plasticized polymer nanocomposite electrolytes. *International Journal of Electrochemical Science* **2008**, 3, 597-608.
153. D. K. Pradhan; R. N. P. Choudhary; B. K. Samantaray; N. K. Karan; R. S. Katiyar. Effect of plasticizer on structural and electrical properties of polymer nanocomposite electrolytes. *International Journal of Electrochemical Science* **2007**, 2, 861-871.
154. D. K. Pradhan; R. N. P. Choudhary; B. K. Samantaray; A. K. Thakur; R. S. Katiyar. Effect of montmorillonite filler on structural and electrical properties of polymer nanocomposite electrolytes. *Ionics* **2009**, 15, 345-352.

155. S. Letaief; P. Aranda; R. Fernandez-Saavedra; J. C. Margeson; C. Detellier; E. Ruiz-Hitzky. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-clay nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, 18, 2227-2233.
156. F. R. Simoes; L. H. C. Mattoso; C. M. P. Vaz. Conducting polymers as sensor materials for the electrochemical detection of pesticides. *Sensor Letters* **2006**, 4, 319-324.
157. W. J. Zhang; M. K. S. Li; P. L. Yue; P. Gao. Exfoliated Pt-clay/Nafion nanocomposite membrane for self-humidifying polymer electrolyte fuel cells. *Langmuir* **2008**, 24, 2663-2670.
158. R. M. G. Rajapakse; D. T. B. Tennakoon; J. Perera; W. Bandara; D. M. M. Krishantha. Electrochemical impedance spectroscopic and other studies of polyaniline-montmorillonite intercalates. *Journal of Composite Materials* **2005**, 39, 1985-1999.
159. H. M. Jeong; B. C. Kim; Y. S. La. Properties and performance of electroactive acrylic copolymer-platinum composite modified with sodium montmorillonite. *Polymer-Korea* **2005**, 29, 380-384.
160. S. Da Silva; D. Shan; S. Cosnier. Improvement of biosensor performances for nitrate determination using a new hydrophilic poly (pyrrole-viologen) film. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2004**, 103, 397-402.
161. M. K. Wang; F. Zhao; Z. H. Guo; S. J. Dong. Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)/organo-montmorillonite clays nanocomposite lithium polymer electrolytes. *Electrochimica Acta* **2004**, 49, 3595-3602.
162. J. W. Paquette; K. J. Kim; J. D. Nam; Y. S. Tak. An equivalent circuit model for ionic polymer-metal composites and their performance improvement by a clay-based polymer nano-composite technique. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* **2003**, 14, 633-642.
163. D. Shan; C. Mousty; S. Cosnier; S. L. Mu. A composite poly azure B-clay-enzyme sensor for the mediated electrochemical determination of phenols. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, 537, 103-109.
164. M. Riley; P. S. Fedkiw; S. A. Khan. Transport properties of lithium hectorite-based composite electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society* **2002**, 149, A667-A674.
165. G. J. F. Demets; F. J. Anaissi; H. E. Toma; M. B. A. Fontes. Preparation and properties of polypyrrole/bentonite/vanadium (V) oxide ternary composites. *Materials Research Bulletin* **2002**, 37, 683-695.
166. S. Cosnier; F. Lambert; M. Stoytcheva. A composite clay glucose biosensor based on an electrically connected HRP. *Electroanalysis* **2000**, 12, 356-360.
167. L. Coche-Guerente; V. Desprez; P. Labbe; S. Therias. Amplification of amperometric biosensor responses by electrochemical substrate recycling Part II. Experimental study of the catechol-polyphenol oxidase system immobilized in a laponite clay matrix. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 470, 61-69.
168. J. L. Besombes; S. Cosnier; P. Labbe. Improvement of poly(amphiphilic pyrrole) enzyme electrodes via the incorporation of synthetic laponite-clay-nanoparticles. *Talanta* **1997**, 44, 2209-2215.
169. S. Cosnier; K. LeLous. A new strategy for the construction of amperometric dehydrogenase electrodes based on laponite gel-methylene blue polymer as the host matrix. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, 406, 243-246.
170. M. Darder; M. Colilla; E. Ruiz-Hitzky. Chitosan-clay nanocomposites: application as electrochemical sensors. *Applied Clay Science* **2005**, 28, 199-208.

171. M. Darder; M. Colilla; E. Ruiz-Hitzky. Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite. *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 3774-3780.
172. M. Darder; E. Ruiz-Hitzky. Caramel-clay nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, 3913-3918.
173. A. Gomez-Aviles; M. Darder; P. Aranda; E. Ruiz-Hitzky. Multifunctional materials based on graphene-like/sepiolite nanocomposites. *Applied Clay Science* **2010**, 47, 203-211.
174. A. Fitch. Behavior of the wall-jet clay-modified electrode *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, 332, 289-295.
175. S. Vozar; Y. C. Poh; T. Serbowicz; M. Bachner; P. Podsiadlo; M. Qin; E. Verploegen; N. Kotov; A. J. Hart. Automated spin-assisted layer-by-layer assembly of nanocomposites. *Review of Scientific Instruments* **2009**, 80.
176. N. Kotov. Clay nanosheets comprise new material with strength of steel. *Materials Performance* **2008**, 47, 20-21.
177. R. Vittal; H. Gomathi; K. J. Kim. Beneficial role of surfactants in electrochemistry and in the modification of electrodes. *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, 119, 55-68.
178. G. Villemure; A. J. Bard. Clay-modified electrodes: 10. Studies of clay-adsorbed $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ enantiomers by UV-visible spectroscopy and cyclic voltammetry *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1990**, 283, 403-420.
179. Y. Xiang; G. Villemure. Electrodes modified with synthetic clay minerals: electrochemistry of cobalt smectites. *Clays & Clay Minerals* **1996**, 44, 515-521.
180. J. Xiao; G. Villemure. Preparation, characterization and electrochemistry of synthetic copper clays. *Clays and Clay Minerals* **1998**, 46, 195-203.
181. B. Scott; J. Crouse; M. Correia; L. S. Sun; G. Villemure. Preparation of well-ordered hexagonal particles of synthetic cobalt smectites containing electrochemically active cobalt(II) sites. *Applied Clay Science* **2010**, 48, 46-54.
182. J. B. Qiu; G. Villemure. Anionic clay-modified electrodes - electrochemical activity of nickel(II) sites in layered double hydroxide films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 395, 159-166.
183. J. B. Qiu; G. Villemure. Anionic clay modified electrodes: Electron transfer mediated by electroactive nickel, cobalt or manganese sites in layered double hydroxide films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, 428, 165-172.
184. C. J. Song; G. Villemure. Preparation of clay-modified electrodes by electrophoretic deposition of clay films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**, 462, 143-149.
185. M. Aeschbacher; M. Sander; R. P. Schwarzenbach. Novel electrochemical approach to assess the redox properties of humic substances. *Environmental Science & Technology* **2010**, 44, 87-93.
186. W. J. Albery; M. G. Boutelle; P. J. Colby; A. R. Hillman. The kinetics of electron transfer in the thionine-coated electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1982**, 133, 135-145.
187. M. Aeschbacher; D. Vergari; R. P. Schwarzenbach; M. Sander. Electrochemical analysis of proton and electron transfer equilibria of the reducible moieties in humic acids. *Environmental Science & Technology* **2011**, 45, 8385-8394.

188. P. Castro; E. Vago; E. Calvo. Surface electrochemical transformations on spinel iron oxide electrodes in aqueous solutions. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1996**, 92, 3371-3379.
189. C. A. Gorski; M. Sander; M. Aeschbacher; T. B. Hofstetter. Assessing the redox properties of iron-bearing clay minerals using homogeneous electrocatalysis. *Applied Geochemistry* **2011**, 26 (supplement), S191–S193.
190. P. R. Lear; J. W. Stucki. Role of structural hydrogen in the reduction and reoxidation of iron in nontronite. *Clays & Clay Minerals* **1985**, 33.
191. J. W. Stucki; C. B. Roth. Oxidation-reduction mechanism for structural iron in nontronite. *Soil Science Society of America Journal* **1977**, 41, 808-814.
192. E. Liger; L. Charlet; P. Van Cappellen. Surface catalysis of uranium(VI) reduction by iron(II). *Geochimica & Cosmochimica Acta* **1999**, 63, 2939-2955.
193. T. Peretyazhko; J. M. Zachara; S. M. Heald; B. H. Jeon; R. K. Kukkadapu; C. Liu; D. Moore; C. T. Resch. Heterogeneous reduction of Tc(VII) by Fe(II) at the solid-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2008**, 72, 1521-1539.
194. T. Peretyazhko; J. M. Zachara; S. M. Heald; R. K. Kukkadapu; C. Liu; A. E. Plymale; C. T. Resch. Reduction of Tc(VII) by Fe(II) sorbed on Al (hydr)oxides. *Environmental Science & Technology* **2008**, 42, 5499-5506.
195. P. Komadel; J. Madejova; J. W. Stucki. Structural Fe(III) reduction in smectites. *Applied Clay Science* **2006**, 34, 88-94.
196. P. R. Lear; J. W. Stucki. Role of structural hydrogen in the reduction and reoxidation of iron in nontronite. *Clays and Clay Minerals* **1985**, 33, 539-545.
197. L. Charlet; A. C. Scheinost; C. Tournassat; J. M. Greneche; A. Gehin; A. Fernandez-Martinez; S. Coudert; D. Tisserand; J. Brendle. Electron transfer at the mineral/water interface: Selenium reduction by ferrous iron sorbed on clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2007**, 71, 5731-5749.
198. T. B. Hofstetter; C. G. Heijman; S. B. Haderlein; C. Holliger; R. P. Schwarzenbach. Complete reduction of TNT and other (poly)nitroaromatic compounds under iron-reducing subsurface conditions. *Environmental Science and Technology* **1999**, 33, 1479-1487.
199. P. Komadel; P. R. Lear; J. W. Stucki. Reduction and reoxidation of nontronite; extent of reduction and reaction rates *Clays and Clay Minerals* **1990**, 38, 203-208.
200. F. Favre; C. Bogdal; S. Gavillet; J. W. Stucki. Changes in the CEC of a soil smectite-kaolinite clay fraction as induced by structural iron reduction and iron coating dissolution. *Applied Clay Science* **2006**, 34, 95-104.
201. C. A. Gorski; M. Sander; M. Aeschbacher; T. B. Hofstetter. Assessing the redox properties of iron-bearing clay minerals using homogeneous electrocatalysis. *Applied Geochemistry* **2011**, 26, S191-S193.
202. J. W. Stucki, in: *Soils and Clay Minerals*. J. W. Stucki; B. A. Goodman; U. Schwertmann (Eds.), Riedel Publishing Company: Dordrecht, **1988**; Vol. 217, pp 625-676.
203. J. W. Stucki; D. C. Golden; C. B. Roth. Effects of reduction and reoxidation of structural iron on the surface charge dissolution of dioctahedral smectites. *Clays & Clay Minerals* **1984**, 32, 350-356.

204. C. B. Roth; R. J. Tullock in: *Deprotonation of nontronite resulting from chemical reduction of structural ferric iron*. Proceeding of the International Clay Conference, Madrid, **1973**; J. M. Serratosa (Ed.) Madrid; pp 107-114.
205. R. G. Gast, in: *Mineral in Soil Environments*. J. B. Dixon; S. B. Weed (Eds.), Madisson, Wisconsin, **1977**; pp 61-62.
206. W. F. Moll Jr. Baseline studies of the clay mineral society source clays: geological origin. *Clays & Clay Minerals* **2001**, 49, 374-380.
207. L. G. Schultz. Lithium and potassium adsorption, dehydroxylation temperature, and structural water content of aluminous smectites. *Clays & Clay Minerals* **1969**, 17, 115-149.
208. A. Neumann; T. B. Hofstetter; M. Lussi; O. A. Cirpka; S. Petit; R. P. Schwarzenbach. Assessing the Redox Reactivity of Structural Iron in Smectites Using Nitroaromatic Compounds As Kinetic Probes. *Environmental Science & Technology* **2008**, 42, 8381-8387.
209. P. F. Low. The Swelling of Clay .2. Montmorillonites. *Soil Science Society of America Journal* **1980**, 44, 667-676.
210. J. W. Stucki; C. B. Roth; W. E. Baitinger. Analysis of Iron-Bearing Clay-Minerals by Electron-Spectroscopy for Chemical-Analysis (Esca). *Clays and Clay Minerals* **1976**, 24, 289-292.
211. J. H. Johnston; C. M. Cardile. Iron sites in nontronite and the effect of interlayer cations from Mössbauer spectra. *Clays & Clay Minerals* **1985**, 33, 21-30.
212. E. Murad. Mössbauer spectra of notronites: structural implications and characterization of associated iron oxides. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde* **1987**, 150, 279-285.
213. R. L. Frost; H. Ruan; J. T. Klopogge; W. P. Gates. Dehydration and dehydroxylation of nontronites and ferruginous smectite. *Thermochimica Acta* **2000**, 346, 63-72.
214. L. Heller-Kallai. Montmorillonite-alkali halide interaction: a possible mechanism for illitization. *Clays & Clay Minerals* **1975**, 23, 462-467.
215. A. R. Mermut; A. F. Cano. Baseline studies of the clay minerals society source clays: chemical analyses of major elements. *Clays and Clay Minerals* **2001**, 49, 381-386.
216. I. Rozenson. Reduction-oxidation reactions in dioctahedral clays. (in Hebrew), Hebrew University, Israel, **1975**.
217. D. P. Jaisi; R. K. Kukkadapu; D. D. Eberl; H. L. Dong. Control of Fe(III) site occupancy on the rate and extent of microbial reduction of Fe(III) in nontronite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2005**, 69, 5429-5440.
218. F. Claret; C. Lerouge; T. Laurieux; M. Bizi; T. Conte; J. P. Ghestem; G. Wille; T. Sato; E. C. Gaucher; E. Giffaut; C. Tournassat. Natural iodine in a clay formation: Implications for iodine fate in geological disposals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2010**, 74, 16-29.
219. P. R. Lear; P. Komadel; J. W. Stucki. Mössbauer spectroscopic identification of iron-oxides in nontronite from Hohen Hagen, Federal Republic of Germany. *Clays & Clay Minerals* **1988**, 36, 4.
220. C.-I. Fialips; D. Huo; L. Yan; J. Wu; J. W. Stucki. Infrared study of reduced and reduced-reoxidized ferruginous smectite. *Clays and Clay Minerals* **2002**, 50, 455-469.
221. J. C. Rémy; L. Orsini. Utilisation du chlorure de cobaltihexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables dans les sols. *Sciences du Sol* **1976**, 4, 269-275.

222. P. R. Lear; J. W. Stucki. Role of structural hydrogen in the reduction and reoxidation of iron in nontronite. *Clays & Clay Minerals* **1985**, 33, 539-545.
223. D. P. Jaisi; H. L. Dong; A. E. Plymale; J. K. Fredrickson; J. M. Zachara; S. Heald; C. X. Liu. Reduction and long-term immobilization of technetium by Fe(II) associated with clay mineral nontronite. *Chemical Geology* **2009**, 264, 127-138.
224. M. D. Dyar; S. M. W.; E. C. Sklute; J. L. Bishop. Mössbauer spectroscopy of phyllosilicates: effects of fitting models on recoil-free fractions and redox ratios. *Clay Minerals* **2008**, 43, 3-33.
225. C. M. Cardile; J. H. Johnston. ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy of montmorillonites: a new interpretation. *Clays & Clay Minerals* **1986**, 34, 307-313.
226. V. Luca. Detection of tetrahedral Fe³⁺ sites in nontronite and vermiculite by Mössbauer spectroscopy. *Clays & Clay Minerals* **1991**, 39, 467-477.
227. V. Luca; C. M. Cardile. Improved detection of tetrahedral Fe³⁺ in nontronite SWa-1 through Mössbauer spectroscopy. *Clay Minerals* **1989**, 24, 555-559.
228. J. L. Keeling; M. D. Raven; W. P. Gates. Geology and characterization of two hydrothermal nontronites from weathered metamorphic rocks at the Uley graphite mine, south Australia. *Clays & Clay Minerals* **2000**, 48, 537-548.
229. E. M. Khaled; J. W. Stucki. Iron oxidation state effects on cation fixation in smectites. *Soil Science Society of America Journal* **1991**, 55, 550-554.
230. S. Shen; J. W. Stucki, in: *Soil testing: prospects for improving nutrient recommendation*. J. H. a. J. Jacobsen (Ed.) Soil Science Society of America: Madison, WI, **1994**; pp 173-185.
231. P. Schneiderhöhn. Nontronit vom Hohen Hagen und Chloropal vom Meenser Steinberg bei Göttingen: . *Mineralogy and Petrology* **1965**, 10, 385-399.
232. J. D. Russel; B. A. Goodman; A. R. Fraser. Infrared and Mössbauer studies of reduced nontronites. *Clays & Clay Minerals* **1979**, 27, 63-71.
233. D. P. Jaisi; H. L. Dong; J. P. Morton. Partitioning of Fe(II) in reduced nontronite (NAu-2) to reactive sites: Reactivity in terms of Tc(VII) reduction. *Clays and Clay Minerals* **2008**, 56, 175-189.
234. P. Komadel; J. Madejova; J. W. Stucki. Reduction and reoxidation of nontronite: questions of reversibility. *Clays & Clay Minerals* **1995**, 43, 105-110.
235. K. M. Rosso; E. S. Ilton. Charge transport in micas: the kinetics of Fe^{II/III} electron transfer in the octahedral sheet. *The Journal of Physical Chemistry* **2003**, 119, 9207-9218.
236. K. M. Rosso; E. S. Ilton. Effects of compositional defects on small polaron hopping in micas. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, 122, 244709.1-244709.9.
237. B. A. Goodman. The Mössbauer spectra of nontronites: consideration of an alternative assignment. *Clays & Clay Minerals* **1978**, 36, 176-177.
238. L. G. Daynyak; V. A. Drits. Interpretation of Mössbauer spectra of nontronite, celadonite, and glauconite. *Clays & Clay Minerals* **1987**, 35, 363-372.
239. J. Mering; A. Oberlin. Electron-optical study of sectites. *Clays & Clay Minerals* **1967**, 15, 3-25.
240. G. Besson; R. Glaeser; C. Tchoubar. Le césium révélateur des structure de smectite. *Clay Mineral* **1983**, 18, 11-19.
241. S. I. Tsipursky; V. A. Drits. The distribution of cations in the 2:1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction. *Clay Minerals* **1984**, 19, 177-193.

242. J. Cuadros. Structural insights from the study of Cs-exchanged smectites submitted to wetting- and-drying cycles. *Clay Minerals* **2002**, 37, 473-486.
243. I. Rozenson; L. Heller-Kallai. Mössbauer spectra of dioctahedral smectites. *Clays & Clay Minerals* **1977**, 25, 94-101.
244. L. Heller-Kallai; I. Rozenson. Dehydroxylation of dioctahedral phyllosilicates *Clays & Clay Minerals* **1980**, 28, 355-368.
245. L. Heller-Kallai; I. Rozenson. The use of Mössbauer spectroscopy of iron in clay mineralogy. *Physics and Chemistry of Minerals* **1981**, 7, 223-238.
246. A. Singer; P. Stoffers; L. Heller-Kallai; Szafraneck. Nontronite in deep-sea core from the south pacific. *Clays & Clay Minerals* **1984**, 32, 375-383.
247. V. Luca. ⁵⁷Mössbauer spectroscopy study of structural changes during dehydroxylation of nontronite: effect of different exchangeable cations. *Clays & Clay Minerals* **1991**, 39, 478-489.
248. V. Luca; D. J. MacLahlan. Site occupancy in nontronite studied by acid dissolution and Mössbauer spectroscopy. *Clays & Clay Minerals* **1992**, 40, 1:7.
249. G. L. Taylor; A. P. Ruotsala. Analysis of iron in layer silicates by mössbauer spectroscopy. *Clays & Clay Minerals* **1968**, 16, 381-391.
250. G. Longworth; M. G. Townsend; C. A. M. Ross. Mössbauer spectra of several magnetic sheet silicates in external magnetic field. *Hyperfine Interactions* **1986**, 28, 451-454.
251. J. H. Johnston; G. P. Glasby. A Mössbauer spectroscopic and X-ray diffraction study of the iron mineralogy of some sediments from the southwestern Pacific basin. *Marine Chemistry* **1982**, 11, 437-448.
252. J. D. Cashion; W. P. Gates; T. L. Greaves; O. Dorjkhaidav in: *Identification of Fe³⁺ site coordination in NAm-2 nontronite*. 35th Condensed Matter Materials Meeting, Charles Sturt University, Australia, 1 to 4 February **2011**; A. P. Micolich (Ed.) Charles Sturt University, Australia; pp 34-37.
253. M. K. Wang; K. K. Lim; J. F. Lee; K. H. Houn; F. Y. Yang; P. K. Tseng; P. Y. Chen. A Mössbauer analysis on nontronite and jarosite. *Journal of the Chinese Chemical Society (Taipei)* **1989**, 27, 544-550.
254. M. B. Boslough; E. L. Venturini; B. Morosin; R. A. Graham. Physical properties of shocked and thermally altered nontronite: Implication for the martian surface. *Proceedings of the seventeenth lunar and planetary science conference, Part1. Journal of Geophysical Research* **1986**, 91, E207-E214.
255. B. Brunot. Application of the Mössbauer effect to the study of clay minerals: a hydrothermal nontronite and a nontronite from lake Malawi. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte* **1973**, 10, 452-461.
256. C. M. Cardile. Structural studies of montmorillonites by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. *Clay Minerals* **1987**, 22, 387-394.
257. J. H. Johnston; C. M. Cardile. Iron substitution in montmorillonite, illite, and glauconite by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. *Clays & Clay Minerals* **1987**, 35, 170-176.
258. M. Gracia; J. R. Gancedo; J. F. Marco. Mössbauer study of iron removal in a montmorillonite. *Hyperfine Interactions* **1989**, 629-634.
259. N. A. Eissa; N. H. Sheta; W. M. El Meligy; H. A. Sallam. Mössbauer effect study of the effect of gamma irradiation and heat treatment on montmorillonite. *Hyperfine Interactions* **1994**, 91, 783-787.

260. J. Sitek; B. Araiova; I. Toth. Reduction of Fe in montmorillonite. *Acta Physica Slovaca* **1995**, 45, 67-70.
261. I. Kiricsi; A. Molnar; I. Palinko; K. Lazar. Synthesis of iron-containing montmorillonite by various methods, characterization of the intercalants and the behaviour of the intercalated substances in acid catalyzed reactions. *Studies in Surface Science and Catalysis* **1995**, 94, 63-70.
262. S. Lego; E. Morháčová; P. Komadel. Distribution of Fe in the fine fractions of some czech bentonites. *Clay Minerals* **1995**, 30, 157-164.
263. C. Tournassat; J. M. Greneche; D. Tisserand; L. Charlet. The titration of clay minerals. Part I. Discontinuous backtitration technique combined to CEC measurements. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, 273, 224-233.
264. M. Didier; L. Leone; J. M. Greneche; G. E.; L. Charlet. Adsorption of hydrogen gas and redox processes in clays. *Environmental Science & Technology* **2012**, 46, 3574-3579.
265. D. G. Rancourt. Mössbauer spectroscopy of minerals II. Problem of resolving cis and trans octahedral Fe²⁺ sites. *Physics and Chemistry of Minerals* **1994**, 21, 250-257.
266. R. J. Weldon; W. M. Thomas; M. B. Boslough; T. J. Ahrens. Shock-induced color changes in nontronites: implications for the martian fines. *Journal of Geophysical Research* **1982**, 87, 10,102-10,114.
267. F. Bergaya; B. K. G. Theng; G. Lagaly, *Handbook of clay Science*. Elsevier: **2006**; Vol. 1.
268. R. Schuette; B. A. Goodman; J. W. Stucki. Magnetic properties of oxidized and reduced smectites. *Physics and Chemistry of Minerals* **2000**, 27, 251-257.
269. I. D. Brown; R. D. Shannon. Empirical bond-strength-bond-length curves for oxides. *Acta Crystallographica A* **1973**, 29, 266-282.
270. I. D. Brown, *The bond-valence method: an empirical approach to chemical structure and bonding*. Academic Press: London, **1981**.
271. M. F. Brigatti. Relationships between composition and structure in Fe-rich smectites. *Clay Minerals* **1983**, 18, 177-186.
272. F. Wolters; G. Lagaly; G. Kahr; R. Nueesch; K. Emmerich. A comprehensive characterization of dioctahedral smectites. *Clays & Clay Minerals* **2009**, 57, 115-133.
273. A. Decarreau; F. Colin; A. Herbillon; A. Manceau; D. Nahon; H. Paquet. Domain segregation in Ni-Fe-Mg-smectites. *Clays & Clay Minerals* **1987**, 35, 1-10.
274. M. Reinholdt; J. Miéché-Brendlé; L. Delmotte; M.-H. Tuillier; R. de Dred; R. Cortès; A.-M. Flank. Fluorine route synthesis of montmorillonites containing Mg or Zn and characterization by XRD, thermal analysis, MAS NMR, and EXAFS spectroscopy. *European Journal of Organic chemistry* **2001**, 2001, 2831-2841.
275. A. Chachi; S. Petit; A. Decarreau. Infrared evidence of dioctahedral-trioctahedral site occupancy in palygorskite. *Clays & Clay Minerals* **2002**, 50, 306-313.
276. E. Garcia-Romero; M. Suarez Barrios; M. A. Bustillo Revuelta. Characteristics of a Mg-Palygorskite in miocene rocks, Madrid basin (Spain). *Clays & Clay Minerals* **2004**, 52, 484-494.
277. M. Suarez; E. Garcia-Romero. FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet. *Applied Clay Science* **2006**, 31, 154-163.
278. E. Garcia-Romero; M. Suarez. On the chemical composition of sepiolite and palygorskite. *Clays & Clay Minerals* **2010**, 58, 1-20.

279. E. T. Stathopoulou; M. Suarez; E. Garcia-Romero; M. S. D. Rio; G. H. Kacandes; V. Gionis; G. D. Chrysikos. Trioctahedral entities in palygorskite: Near-infrared evidence for sépiolite-palygorskite polysomatism. *European Journal of Mineralogy* **2011**, 23, 567-576.
280. S. Guggenheim; Y. Chang; A. F. Koster van Groos. Muscovite dehydroxylation: high-temperature studies. *American Mineralogist* **1987**, 72, 537-550.
281. V. M. Malhotra; A. A. Ogloza. FTIR spectra of hydroxyls and dehydroxylation kinetics mechanism in montmorillonite. *Physics and Chemistry of Minerals* **1989**, 16, 386-393.
282. J. J. Fitzgerald; A. I. Hamza; S. F. Dec; C. E. Bronnimann. Solid-state ^{27}Al and ^{29}Si NMR and ^1H cramps studies of the thermal transformations of the 2:1 phyllosilicate pyrophyllite. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 17351-17360.
283. J. J. Fitzgerald; S. F. Dec; A. I. Hamza. Observation of five-coordinated Al in pyrophyllite dehydroxylate by solide-state ^{27}Al NMR spectrscopy at 14 T. *American Mineralogist* **1989**, 74, 1405-1408.
284. R. Wardle; G. W. Brindley. The crystal structures of pyrophyllite, 1Tc, and of its dehydroxylate. *American Mineralogist* **1972**, 57.
285. L. Wang; M. Zhang; S. A. T. Redfern; Z. Zhang. Dehydroxylation and transformations of the 2:1 phyllosilicate pyrophyllite at elevated temperatures: an infrared spectroscopic study. *Clays & Clay Minerals* **2002**, 50, 272-283.
286. D. Muñoz-Santiburcio; M. Kosa; A. Hernandez Laguna; C. I. Sainz Diaz; M. Parrinello. Ab Initio molecular dynamics study of the dehydroxylation reacion in a smectite model. *Journal of Physical Chemistry* **2012**, 116, 12203-12211.
287. J. Madejova; P. Komadel; B. Cicel. Infrared study of octahedral site populations in smectites. *Clay Minerals* **1994**, 29, 319-326.
288. R. L. Frost; J. T. Klopogge; Z. Ding. The Garfield and Uley nontronites – An infrared spectroscopic comparison. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2002**, 58, 1881-1894.
289. C. M. Cardile; J. H. Johnston; D. P. E. Dickson. Magnetic ordering at 4.2 and 1.3 K in nontronites of different iron contents: a $^{57}\text{Mössbauer}$ spectroscopic study. *Clays & Clay Minerals* **1986**, 34, 233-238.
290. D. P. Jaisi; H. L. Dong; C. X. Liu. Kinetic analysis of microbial reduction of Fe(III) in nontronite. *Environmental Science & Technology* **2007**, 41, 2437-2444.
291. D. P. Jaisi; S. S. Ji; H. L. Dong; R. E. Blake; D. D. Eberl; J. W. Kim. Role of microbial Fe(III) reduction and solution chemistry in aggregation and settling of suspended particles in the Mississippi River delta plain, Louisiana, USA. *Clays and Clay Minerals* **2008**, 56, 416-428.
292. L. J. Arroyo; F. Li; B. J. Teppen; C. T. Johnston; S. A. Boyd. Oxidation of 1-naphtol coupled to reduction of structural Fe^{3+} in smectite. *Clays and Clay Minerals* **2005**, 53, 587-596.
293. F. Favre; J. W. Stucki; P. Boivin. Redox properties of structural Fe in ferruginous smectite. A discussion of the standard potential and its environmental implications. *Clays and Clay Minerals* **2006**, 54, 466-472.
294. W. M. Clarke, *Oxidation-reduction potentials of organic systems*. Krieger, R. E.: New York, **1972**.
295. D. A. Dzombak; F. M. M. Morel, *Surface complexation modeling-Hydrous ferric oxide*. New York, **1990**; p 393.

296. C. Tournassat; C. A. J. Appelo. Modelling approaches for anion-exclusion in compacted Na-bentonite. *Geochimica & Cosmochimica Acta* **2011**, 75, 3698-3710.
297. S. Petit; J. Caillaud; D. Righi; J. Madejova; F. Elsass; H. M. Koster. Characterisation and crystal chemistry of an Fe-rich montmorillonite from Ölberg, Germany. *Clay Minerals* **2002**, 37, 283-297.
298. D. P. Jaisi; C. Liu; H. Dong; R. E. Blake; J. B. Fein. Fe²⁺ sorption onto nontronite (NAu-2). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2008**, 72, 5361-5371.
299. J. Yang; R. K. Kukkadapu; H. Dong; E. S. Shelobolina; J. Zhang; J. Kim. Effects of redox cycling of iron in nontronite on reduction of technetium. *Chemical Geology* **2012**, 291, 206-216.
300. K. Arii; Y. Inuishi. Electrical conduction in mica. *Technical Reports of the Osaka University* **1968**, 18, 385-397.
301. A. T. Davidson; A. D. Yoffe. Hopping electrical conduction and thermal breakdown in natural and synthetic mica. *Physica Status Solidi* **1968**, 30, 741-754.
302. H. G. Tolland; R. G. J. Strens. Electrical conduction in physical and chemical mixtures. Application to planetary mantles. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **1972**, 5, 360-386.
303. J. P. Crine; M. R. Friedmann; M. R. Wertheimer; A. Yelon. The relationship between chemical composition and electrical conductivity of some North American micas. *Canadian Journal of Physics* **1977**, 55, 270-275.
304. M. Meunier; J. F. Currie; M. R. Wertheimer; A. Yelon. Electrical conduction in biotite micas. *Journal of Applied Physics* **1983**, 54, 898-905.
305. C. H. Rüschler; S. Gall. On the polaron-mechanism in iron-bearing trioctahedral phyllosilicates: an investigation of the electrical and optical properties. *Phys. Chem. Minerals* **1995**, 22, 468-478.
306. K. M. Rosso; E. S. Ilton. Charge transport in micas: The kinetics of Fe^{II/III} electron transfer in octahedral sheet. *Journal of Chemical Physics* **2003**, 119, 9207-9218.
307. S. V. Yanina; K. M. Rosso. Linked reactivity at mineral-water interface through bulk crystal conduction. *Science* **2008**, 320, 218-222.
308. K. M. Rosso; S. V. Yanina; C. A. Gorski; P. Larese-Casanova; M. M. Scherer. Connecting observations of hematite (α -Fe₂O₃) growth catalyzed by Fe(II). *Environmental Science and Technology* **2010**, 44, 61-67.
309. H. Otmacic; J. Telegdi; K. Papp; E. Stupnisek-Lisak. Protective Properties of An Inhibitor Layer Formed on Copper in Neutral Chloride Solution. *Applied Electrochemistry* **2004**, 34, 545-550.
310. H. H. Hamdy; I. A. M. Magdy; A. S. Sayed; A. A. Mohamed. Comparative studies of the electrochemical behaviour of silver electrode in chloride, bromide and iodide aqueous solutions. *International Journal of Electrochemical Science* **2010**, 5, 278-294.

8. Appendice

8.1. Développement d'électrodes de micas

INVESTIGATIONS ON STRUCTURAL IRON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES IN LAYERED SILICATES USING MASSIVE MICA ELECTRODES

Jebril Hadi^{1*}, Ioannis Ignatiadis¹, Christophe Tournassat¹, Laurent Charlet²
and Ewen Silvester³

¹ BRGM, BP 36009, 45069 Orléans CEDEX 2 (FR)

² ISTerre, BP 53, 34081 Grenoble CEDEX 9 (FR)

³ Latrobe University, PO Box 821, Wodonga VIC 3689 (AU)

* Corresponding author: j.hadi@brgm.fr

8.1.1. Abstract

It is occasionally admitted that the semiconducting properties of a wide range of minerals are often ignored in the study of their interfacial geochemical behaviour.

Iron is one of the most common redox species in soils and sedimentary rocks. Iron-bearing phyllosilicates play key roles in various biogeochemical processes. The complexity of the physical and chemical (along with structural) changes involving their structural iron makes the studies of its redox properties challenging. Most of the recent reported efforts were focused on probing Fe redox on finely powdered clay (and often micas) particles, and have been hampered by inadequate interactions between particles and electrodes. Moreover, such experiments usually involve redox probe ions, thus adding supplementary difficulties in the determination of structural iron redox parameters such as redox potential (Eh) and kinetics.

The present study aims at qualitatively investigating the above mentioned phenomena on minerals like iron-bearing micas. In the current work, we present initial insights regarding efforts to build a direct electrical interface between solid electrodes and conveniently shaped macroscopic mica crystals in order to investigate the redox properties of structural iron in dry and aqueous environments, in the presence of representative perturbations.

Results show that several aspects of the designs of such electrodes have at first to be improved for further experiments.

8.1.2. Introduction

Iron-bearing phyllosilicates, such as clays and micas, are extensively studied for their specific physical and chemical behaviour in natural environments, in particular in terms of the redox activity of their structural iron sites. Their role of “electron sinks” (or electron “buffer”) has been demonstrated several times, especially by wet chemistry [6-7, 9], but the mechanisms involving electron transfer inside and outside this type of crystal structure is still not fully understood. Hence, more comprehensive studies of this aspect would improve our understanding of many phenomenon implying clays and redox, such as accessibility of nutrient in agricultural soils or migration of pollutants in contaminated soils. The latter case is particularly relevant in modelling behaviour of clays, when envisioned as landfill barrier for long term nuclear waste repository.

Iron is one of the most common redox species in soils and sedimentary rocks. Oxidation and reduction reactions involving the Fe(II)/Fe(III) redox couple are usually kinetically fast (in solution?). Among the different Fe(II)/Fe(III) couples present in soils and sediments, thermodynamic properties of structural Fe(II)/Fe(III) in clay lattice are not well known, although they could give valuable information on the redox environment of a system when coupled to a detailed mineralogical analysis [293]. Experimental evidence shows that redox reactions involving structural iron affect many physical and chemical properties of the mineral. This is especially the case for smectites where Fe redox reaction induces major changes such as colour, layer charge, cation exchange capacity, or structural arrangement [51]. The understanding of redox properties of the structural iron relies partly on a clear understanding of the mechanisms for Fe(III)/Fe(II) oxidation or reduction.

Previous attempts to characterize the clay structural iron redox properties (Eh and kinetics), using electrochemical techniques, have been hindered by insufficient interactions between electrode material and iron sites in the solid mineral phases. One of the most promising electrochemical methods that is being developed implies homogenous catalysis with organic electron transfer mediators, using chronocoulometric measurement on dispersed and/or dissolved smectites particles [189]. This technique aims at overcoming the issues encountered with the most common approaches, based on the use of clay modified electrodes (CME). Clear interpretations of iron redox activity have always been limited by the complex design usually obtained for this type of electrode, presenting different sites of interaction (pores, channels, adsorption sites, edge sites, direct access of electrolytes to the underlying electrode...) in layered clay structures [78, 85]. Moreover, most of these studies ignore the major structural changes that occur during redox reactions of this material and that are partially reversible, and are focused in measuring a single Eh value. Actually, the complex relationship that exist between the different structural iron sites should lead to consider that not only one but several Fe(II)/Fe(III) poles (classes) must exist in the structure, thus exhibiting gradually decreasing Eh values.

Hundreds of studies involving CME prepared from finely powdered smectites, or often micas, have been carried out but up to now, there is no documented effort about shaping of electrodes from macroscopic single mica crystals. Micas are widely used in electronic systems as efficient electrical insulators, owing to their high electrical resistivity and their thermal properties. Convenient crystals for this purpose consist of “high grade” muscovite and often end-member phlogopite (i.e. lowest iron-bearing phlogopite), used as thin sheets, exhibiting very high electrical resistivity. Nonetheless, electrical conduction in micas has been demonstrated in several studies [300-304]. This property is strongly anisotropic [302, 305], resistivity measured parallel to the cleavage plan being 2 to 5 orders of magnitude lower than the one measured perpendicular to the cleavage plan. Also,

along with temperature, applied electrical field and frequency dependencies, resistivity has been shown to also be linked to the crystal composition and it decreases with increasing iron content. Hence, in certain aspects, iron-bearing micas, such as biotite, could be classified as semi-conductors. The mechanism proposed for electrical conduction along the sheets consists in “small polarons” hopping between adjacent octahedral iron sites [236, 304-306]. Quickly, a polaron is a fermionic quasiparticle composed by an electron and an accompanying polarization field. This field is self induced by the conduction electron, producing a lattice distortion that lowers its energy to the point that the electron become self trapped. Term “small” refers to short range interactions, eg. a “small polaron” arises when the polarization field self induced by the electrons is in the order of magnitude of the lattice parameter. Participation of tetrahedral iron cannot be excluded as well. Even though most of these studies are focused on the behaviour of the mica crystals at high temperatures and in high electrical fields, electrical conduction has been demonstrated to occur in conditions of more environmental relevance, e.g. at room temperature and in presence of low electrical field. So far, although efforts for developing quantitative physical models have been made [236, 306], there are no experimental studies trying to connect these observations with the numerous explorations of aqueous chemical reactions involving iron in layered silicates under environmental conditions.

Iron hydroxides and sulphides have been studied as electrode materials for decades. However, as outlined in previous studies [307-308], *“the semiconducting properties of a wide range of minerals are often ignored in the study of their interfacial geochemical behaviour”*. The first step in this direction has been focused on the hematite structure. Using macroscopic crystals, controlling their shape and the exposed surfaces, coupled reactions have been demonstrated involving distinct exposed surfaces, direction dependant and controlled by bulk electronic conductivity. According to the authors, this participation of the bulk crystal conduction is likely to be extended to other natural semi-conductors. Despite their several orders of magnitude lower conductivity relative to those of natural oxides and oxyhydroxides, micas should also be investigated in that manner.

Here, similarly to what has been done on hematite, we propose to use such an approach on the iron-bearing micas. This study presents first insights of our investigation on shaping of electrodes from single mica crystals, in order to obtain reactive uniform structure on which analytical methods provided by aqueous electrochemistry could be applied. The goal is to determine if phenomena involving electron transfers that occur on edge surfaces and also through macroscopic mica crystal can be observed under dry and wet conditions as well. If electrically conductive iron paths exist along sheets of ferruginous micas, it is worth trying to use well-oriented thin crystals as an interface between solid electrodes of known behaviour and/or identified solutions. By changing and/or monitoring the redox conditions on each sides of this interface, use of electrochemical techniques such as open circuit potential (OCP) measurement, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements at fixed potential and chronocoulometry (CC) should provide new information on the redox behaviour of structural iron in presence of mild perturbations (such as few millivolts changes in redox potential or slight changes in pH). First efforts are focused on building an efficient electrical interface, and seeing how this interface could be isolated from direct interaction with ions from the solution.

8.1.3. Materials and methods

8.1.3.1. Description of mineral samples

Different di- and trioctahedral micas, with varying iron content, from several families (eg. muscovite, biotite, phlogopite, lepidolite), were selected. The chemical compositions of the samples were determined by microprobe analysis (model CAMECA SX50). Structural formulas given in table 16 have been calculated on the average of 30 measurements on a mm-sized piece. For biotite and muscovite, the deviation from the mean value is less than 3%. For lepidolite, since it contains a high Li^+ content, which cannot be analysed by microprobe, no clear formula has been determined. Other crossed analyses will be performed for the determination of the Li^+ content of this sample, as well as to determine $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio in all samples. However, lepidolite has been used as a test sample in the experiments since it has the lowest iron ratio measured among all the present samples.

Table 16: List of micas, geographic origins, and structural formulas

Specie	Origin	Structural formula	Iron content (% wt)
Biotite ¹	Bancroft, Ontario	$\text{K}_{1.74}\text{Na}_{0.17}[\text{Fe}^{2+}_{2.35}\text{Mg}_{3.18}\text{Mn}_{0.11}\text{Ti}_{0.18}](\text{Si}_{5.94}\text{Al}_{1.98}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_{20}\text{OH}_{1.97}\text{F}_{2.04}$	14.42%
Muscovite ¹	Madras	$\text{K}_{1.72}\text{Na}_{0.19}[\text{Al}_{3.84}\text{Fe}^{3+}_{0.13}\text{Mg}_{0.04}](\text{Si}_{6.1}\text{Al}_{1.9})\text{O}_{20}\text{OH}_4$	0.94%
Lepidolite ²	Unknown	$\text{K}_2[\text{Al,Li}]_3(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH,F})_4$	< 0.02%

1: obtained from Ward's Natural Science Establishment: ref 46V1194 (biotite) and ref 46V5474 (muscovite)

2: unknown origin

The biotite structural formula matches the formula determined in a previous study (Rancourt *et al.*, 1993) on this mineral. Given the high octahedral occupancy of the biotite sample, it might be a good candidate for testing the hypothesis of electrically conductive iron path along the sheets. On the contrary, no current flows should normally be observed on the lepidolite and muscovite samples.

8.1.3.2. Preparation of electrode materials

Electrode material consists of mm-sized slice of embedded mica exposing edge surface on both sides, as shown in figure 40 and figure 41. Samples are specially designed so as to check the hypothesis of possible conductive iron path along the octahedral sheets at room temperature. Small pieces were carefully cut from a large flake, in several steps, using epoxy resin (Araldite 2020, Huntsman Advanced materials) as embedding medium. Slices with thickness of 1-1.5 mm and surfaces of 0.2-0.4 cm^2 were obtained with a diamond saw. Then one side was electrically wired and isolated. In the experiments presented in this study, silver paint SCP033 (Electrolube, Derbyshire, UK) on a copper plate has been used as the support electrode. If the covering of the copper plate is uniform, it results in a silver electrode.

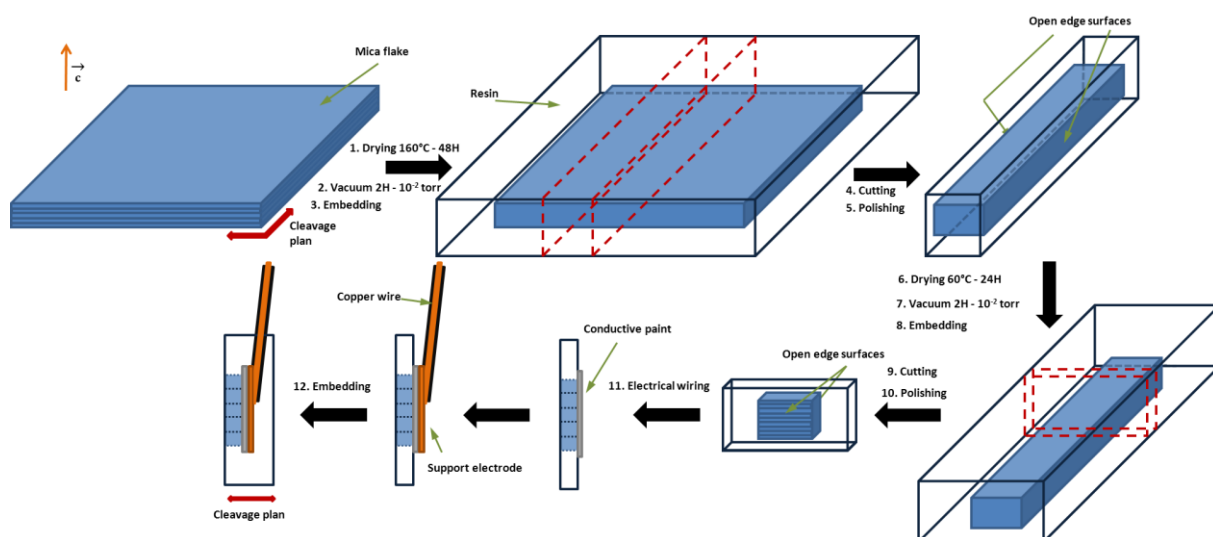


Figure 40: Steps in design of the massive electrodes made of micas

For the first trials, a choice of materials and techniques has been made in order to easily shape a large number of test electrodes from the different samples. In this design, the highest difficulty is in ensuring that electronic signals that might be measured in this type of junction would originate from iron present in the mica structure. Use of possibly electrochemically active wiring material, under wet conditions (copper and silver), is deliberate because it may indicate if diffusion of bathing electrolyte along defects was taking place. On some electrodes, defects have been made voluntarily to observe how direct contacts between the support electrode and the bathing electrolyte would affect the experiments.

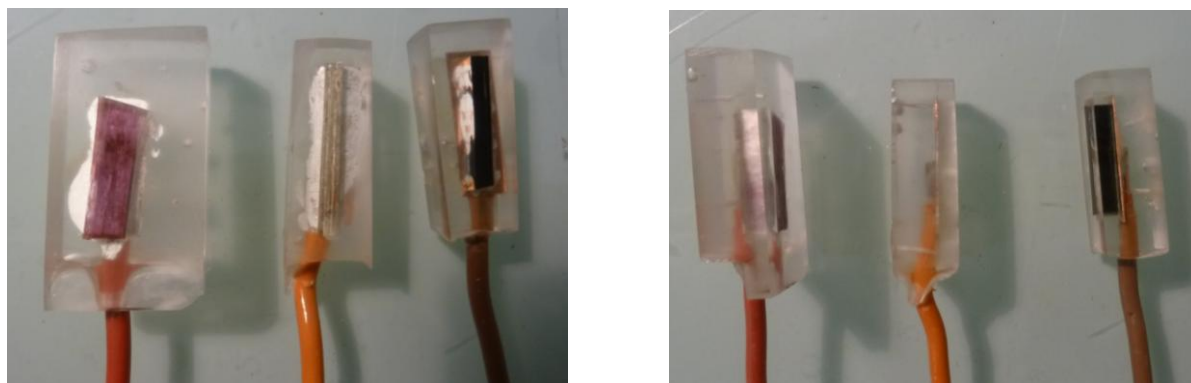


Figure 41: Views of three different electrodes. From left to right: lepidolite, muscovite and biotite.

8.1.3.3. Electrochemical systems and methods

In following experiments, we present Open Circuit Potential (OCP) measurements and Cyclic Voltammetry (CV) realised with diverse electrochemical apparatuses. Three different models of potentiostats-galvanostats have been used: PGSTAT 12 (Metrohm, Herisau, Switzerland), PARSTAT 2273 and 273A (Princeton Applied Research, PAR, Tennessee, USA). Long term OCP measurements, along

with pH and other parameters, are also provided by a digital multimeter and data acquisition system (Keithley instruments, model 2700, Cleveland, USA).

A classical three electrode system has been used for voltammetric measurements. Platinum plate (1cm²) was the counter electrode. Potentials have been measured against either silver-silver chloride electrode (Ag-AgCl/3M KCl) or Saturated Calomel Electrode (SCE/KCl_{sat}) as reference electrodes.

8.1.3.4. Bathing electrolyte

Most of the experiments discussed here have been conducted in unbuffered NaCl or KCl 0.1 M solutions, at 25°C. Anoxic conditions were maintained by first bubbling N₂ and then maintaining a gas layer in the head space of the reactor. Long term measurements showed that in these conditions, pH stays at a value around 8.9 and is stable for several weeks. Experiments realised in buffered solution, at pH 7.5, using 1 mM Piperazine-1,4-bis(2-ethanesulfonic acid) (PIPES) and 2 mM NaOH did not show any observable change. In some experiments, 5 mM ferricyanide (Fe(CN)₆³⁻) have also been used as a redox probe.

8.1.4. Preliminary results and discussion

High resistivities previously have been reported for this type of material, ranging from 10¹⁰ to 10¹⁵ Ω.cm at room temperature [305]. Given the current flows detection limit of the apparatus used for measuring (~nA), the mm-thick pieces used in first experiments should normally behave like insulating screens on silver (or maybe copper-silver) electrodes, e.g. no current could be measured across the sample with low iron content. Open circuit potential (OCP) measurement consists in measuring the electrode rest potential against a reference electrode, in absence of observable current. It provides a first indication on the type of material present on the support electrode; normally no potential should be measured in absence of an electrically conductive path. Unfortunately, first records showed that OCP can be measured immediately after the immersion of all the first electrodes prepared (figure 42, left) even on muscovite and lepidolite, clearly indicating the presence of water in the different samples. However, signals obtained for lepidolite and muscovite are less stable and can only be conveniently recorded in absence of external perturbation around the electrode such as vibration or even air movement, whereas signals obtained for the different biotite samples are very stable. Changing parameters in the electrolyte such as pH (figure 42, right) removal of O₂, or change in Cl⁻ does not seem to affect the measured OCP of this type of electrode as it stay stable for days. Several week-long monitoring on ten biotite electrodes, dipped in unbuffered NaCl 0.1 M, showed that the OCP slowly decreases and stays stable, at values between 0.1 and 0.14 mV/NHE (data not shown), despite occasional pH oscillation between 4 and 9.

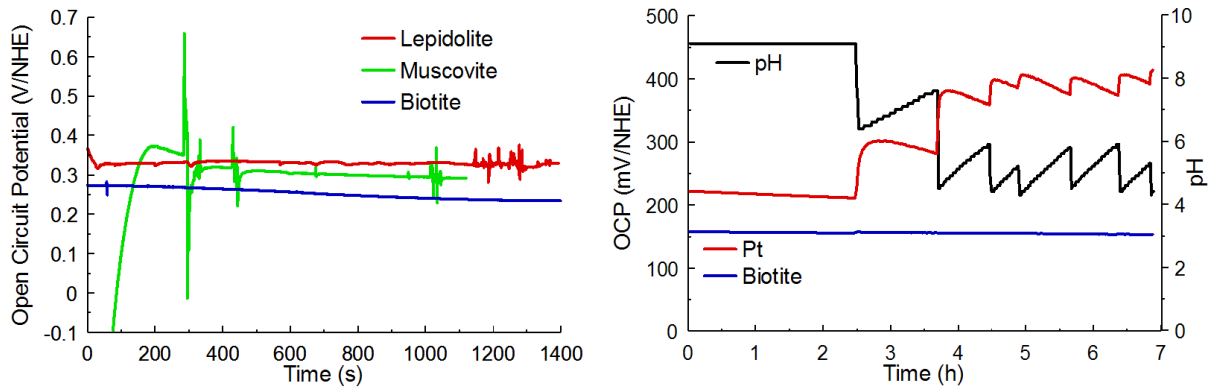


Figure 42: (left) OCP measurements recorded after immersion of various electrodes in NaCl 0.1M (pH 7.5). (right) Effects of HCl 0.1M repeated dropwise addition in the bathing electrolyte on a biotite electrode and on a platinum electrode.

From these observations, we can't preclude that water might participate in the electrical contact between the support electrode and the solution, but we can still hypothesize that it could be due to interlayer traces of water, offering a poorly electrically conductive path in lepidolite and muscovite, whereas another mechanism might participate in the biotite sample. In the pH region of the experiments, a copper electrode usually forms two different couples with CuCl and Cu₂O [309] as follows:



Silver produced by oxidation in chloride solutions can produce AgCl [310], as follows:



Over the time scale of the experiment, neither changes in [O₂], [Cl⁻] nor pH seem to induce observable OCP changes, showing that, as intended, the region sampled by this type of electrode might be limited to the vicinity of the interface between silver and mica, acting as a copper-silver electrode screened by a solid barrier where diffusion of ions from the solution is very limited.

Cyclic voltammetry (CV) has been performed on different types of electrodes in order to observe the effects of the suspected presence of water inside (or around) the crystals and to identify which electro active species might be present in the area of the silver-biotite junction. First information comes from the comparison between the 3 different samples (figure 43). Interestingly, while lepidolite electrodes give a flat signal, which is actually almost below the detection limit of the apparatus, muscovite electrodes exhibit somehow higher current exchanges and unclear voltammetric waves appear. The current range (~nA) of the voltammogram typically recorded on these two iron-poor samples is several orders of magnitude lower than what is obtained with the biotite electrodes (~μA).

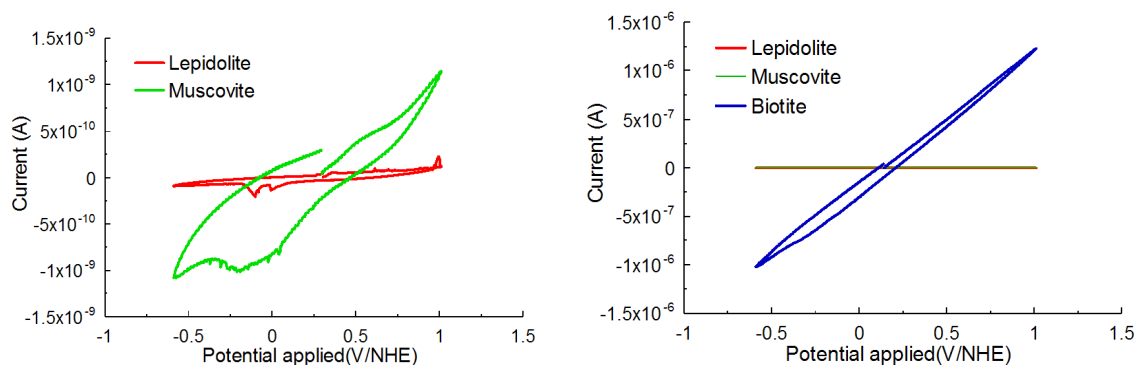


Figure 43: CV recorded at scan rate of 25mV/s, at pH 7.5, in NaCl 0.1M (left) muscovite and lepidolite electrode. (right) same overlaid with CV on a biotite electrode in the same conditions.

The voltammogram obtained with biotite electrodes suggests an ohmic-like behaviour, (a quasi-proportionality between I and V). If the much stronger signals obtained on biotite electrodes might be imparted to a higher water content in the sample (rather than to its much higher iron content), then CVs at slow scan rates should reveal typical voltammetric waves on each test electrodes. Figure 44 (left) shows a comparison between a biotite electrode exposing detectable defects (blue line) and a well-isolated biotite sample (red line). The presence of a well-shaped CV (with anodic and cathodic peaks) indicates interaction between silver from the support electrode and the bathing electrolyte (Cl^-), according to (8.1-4).

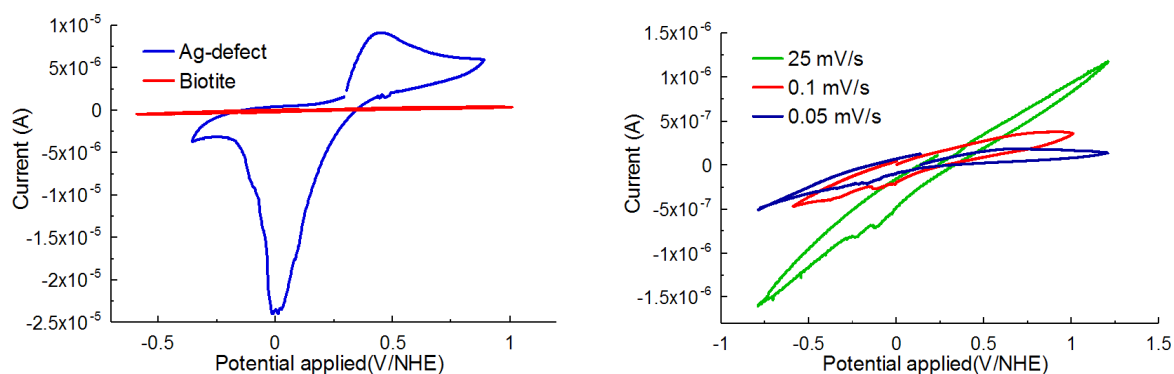


Figure 44: CV recorded in NaCl 0.1M, pH 7.5. (left) a biotite sample and an electrode showing detectable defects at (0.1mV/s) (right) CV recorded on the same biotite electrode as in (left), at various scan rates.

As shown on figure 44 right, lowering the scan rate slightly changes the shape of the voltammogram, revealing unclear voltammetric waves. Similarly to what was observed on muscovite (figure 43), these peaks could be due to interaction of silver with trace chloride present in the junction, leading to a very limited production of $\text{AgCl}_{(s)}$. Addition of 5 mM of ferricyanide to the bathing solution does not show any effect, e.g. no voltammetric waves that would identify the redox couple $\text{Fe(III)(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(II)(CN)}_6^{4-}$ (with $E^\circ = 361 \text{ mV/NHE}$ at pH 7) can't be observed even after one week of immersion (figure 45. left). Scanning over a larger potential domain, even larger than the domain of stability of water in this pH domain (roughly $+0.7 \text{ V/NHE}$) shows that the ohmic-like behaviour is only

partially conserved, with an increase in the capacitance (difference between anodic and cathodic current) and a slight change in the slope in the negative potential ($< -2\text{V/NHE}$). This could be due to a limited oxygen and hydrogen production from trace water present at the interface.

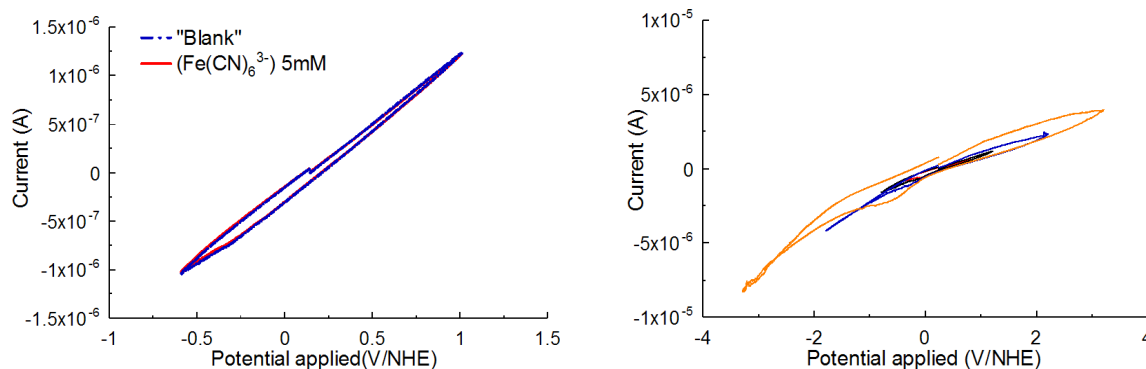


Figure 45: CV recorded on a biotite electrode at scan rate of 25mV/s, at pH 7.5, in NaCl 0.1M. (left) in absence (a) and in presence (b) of 5mM Fe(CN)_6^{3-} . (right) overlays of CV recorded on another biotite electrode, in the same condition as (a), with gradually increasing the potential domain

Cyclic voltammetry measurements confirm the first observations made on open circuit potential measurements. The region sampled by the support electrode seems to be limited to the vicinity of the silver-mica junction. Despite a noticeable presence of water in the different minerals, its effects on the electrochemical response of this junction cannot be clearly identified. Moreover, the diffusion of chloride and ferricyanide ions from the solution is extremely limited. This suggests that the poor conduction pathways, indicated by OCP measurements on supposed insulating thick slices of low iron bearing samples (muscovite and lepidolite), might be assigned to interlayer traces of water, rather than channels along larger defects or around possibly not well embedded crystals. Assuming that the three different samples have been prepared the same way, biotite electrodes should also exhibit poor conduction pathways. But actually, observations of much higher currents with the latter sample brings additional support for our assumption that the higher and more stable response observed on OCP records with the biotite electrodes can be assigned to its much higher iron content.

8.1.5. Summary and Conclusions

Results of these experiments show that several aspects of the designs of such electrodes have to be improved for further experiments.

First, lowering of the water content in the mineral must be realised, using smaller crystals, longer drying and vacuuming time, and using more penetrating and impregnating resins. Platinum plates and evaporated platinum or carbon are envisioned for the inert support electrode. Using thinner slices should reduce electrical resistivity of the whole bulk structure, allowing more convenient observations of the coupled electrons transfers that might occur at separated crystal surfaces. Hence, more suitable cutting techniques, such as wire sawing, should be planned to obtain thinner slices. More mica samples must also be selected, with higher and lower iron contents than the one used in the present experiments.

This first set of experiments in interfacing solid electrodes and conveniently shaped mica crystals offers hope that this could be a valuable technique for probing structural iron.

8.1.6. Acknowledgement

The research leading to these results has received funding from the European Union's European Atomic Energy Community's (Euratom) Seventh Framework Programme FP7/2007-2011 under grant agreement n° 212287 (RECOZY project).

8.2. Appendice 2 : Méthode pour mesurer la Capacité d'Echange Cationique (CEC) avec le chlorure de cobalt hexamine – source de variabilité et interprétation

8.2.1. Principe de ce chapitre

Plusieurs méthodes expérimentales ont été utilisées pour obtenir les données présentées dans le chapitre 3. Bien que reposant sur des protocoles relativement bien connus, certaines méthodes ont dû être adaptées, non seulement pour être réalisables dans des conditions opératoires données (en boîte à Gant par exemple), mais aussi dans le but de réaliser un maximum d'expériences sur les quantités limitées d'échantillon à disposition. C'est en particulier le cas concernant la méthode de mesure des CEC en utilisant le chlorure de cobalt hexamine (CoHex). Il existe bien une norme concernant cette méthode (ISO NF X 31-130), mais celle-ci décrit la réalisation d'un seul essai sur 0,5 g d'échantillon. Les quantités de nontronites à disposition se limitaient à quelques grammes de 3 nontronites différentes, et l'objectif était de réaliser un maximum de mesure de CEC d'échantillons réduits en triplicats. Les paramètres de cette mesure ont donc été modifiés de manière à pouvoir réaliser des essais sur ~50 mg. De plus, à l'occasion des premiers tests de cette méthode réalisés sur des échantillons d'argile réduits, une réaction parasite, entraînant la dégradation de la CoHex, a été identifiée. Cette réaction, attribuée à la réduction de la CoHex par la Fe_{str} n'a semble-t-il pas été auparavant identifiée dans la littérature.

Ce chapitre était initialement écrit sous la forme d'un protocole à destination des stagiaires et des techniciens susceptibles de réaliser ce type de mesure dans les laboratoires du BRGM. Il comporte une description du mode opératoire, des calculs à réaliser et des moyens d'optimiser les mesures tout en minimisant la quantité d'échantillon à utiliser. Il comporte également une série d'exemple de mesure sur plusieurs types d'argiles oxydées ou réduites, dont l'objectif est de montrer que la méthode modifiée donne des résultats très satisfaisants et que certaines précautions sont à prendre pour obtenir des résultats cohérents lors de mesures sur des argiles réduites. Les éléments évoqués dans ce chapitre doivent en fait faire l'objet de deux articles en cours d'écriture. Le premier est un article sur la méthodologie elle-même, traitant des modifications réalisées et des précautions à prendre avec les échantillons réduits. Le second serait plus un article de fond, focalisé sur la réaction de la CoHex avec le Fe_{str} réduit et ses aspects thermodynamiques et cinétiques.

8.2.2. Objectif et principe de la mesure.

L'objectif de cette mesure est d'obtenir la valeur de la CEC d'une argile d'une part, et de connaître les populations relatives des cations échangeable.

Pour ce faire, il faut en fait extraire les divers cations échangeables en les remplaçant par un cation davantage sorbant. Le cation utilisé dans la présente méthode est l'ion *cobaltihexamine* (CoHex), de couleur orange en solution aqueuse. En suspendant une quantité donnée d'argile dans un volume donné d'une solution de CoHex de concentration appropriée, durant un temps suffisant, on réalise l'échange : des ions CoHex remplacent les cations échangeables, qui se retrouvent alors dans la solution. On part du principe que, dans des conditions appropriées, cet ion peut extraire jusqu'à 98-99% des cations échangeables.

La valeur de la CEC peut ensuite être déterminée de deux manières :

- La solution de CoHex étant de couleur orange, un dosage colorimétrique permet de déterminer la concentration de CoHex après l'échange. Comme la concentration initiale en CoHex est connue, on peut déterminer la quantité de CoHex qui s'est adsorbée sur l'argile par différence, et on obtient une valeur de la CEC totale (CEC_{colo}).
- Les cations échangeables se retrouvant dans la solution résultante après l'échange, un dosage des principaux cations (Na, K, Mg, Ca sont généralement suffisants) permet de déterminer la CEC. La solution initiale ne contenant initialement pas d'autres cations que CoHex, par somme des charges en solutions, on obtient ainsi une seconde mesure de la CEC totale (CEC_{chromato}). On obtient également une précision sur les populations relatives des cations échangeables.

Remarques :

Cette mesure repose sur le principe de conservation de la charge. La charge totale des ions CoHex qui s'adsorbe est égale à la charge totale des cations extrait : c'est la valeur de la CEC. Usuellement, les essais sont réalisés sur des échantillons d'argiles dont l'exposition à l'atmosphère n'a pas été contrôlé, *i.e.* le matériau analysé est généralement dans un état quasi-complètement oxydé.

Les deux valeurs de CEC déterminées par colorimétrie et chromatographie sont normalement égales (modulo la précision des appareillages respectifs).

$$CEC_{\text{colo}} \sim CEC_{\text{chromato}} \sim CEC_{\text{"réelle"}}$$

■ Cas. $CEC_{\text{colo}} < CEC_{\text{chromato}}$

Lors d'une mesure sur un matériau oxydé, dans certains cas, la valeur déterminée par chromatographie peut être supérieure à celle mesurée par colorimétrie. Cette différence de charge s'explique par la présence de sel additionnel dans l'échantillon analysé, signifiant que l'échantillon n'a par exemple pas été suffisamment lavé lors de sa purification.

Un essai de lixiviation sur ce même échantillon permet normalement de corriger cette différence.

$$CEC_{\text{colo}} \sim CEC_{\text{chromato}} - \text{lixiviat} \sim CEC_{\text{"réelle"}}$$

■ Cas. $CEC_{\text{colo}} \gg CEC_{\text{chromato}}$

Maintenant, lors de mesures de CEC sur des échantillons de sous sols dont l'état redox a été bien conservé, une différence évidente apparaît entre les deux valeurs de CEC, et c'est cette fois la valeur obtenue par colorimétrie qui dépasse largement celle obtenue par chromatographie. La première valeur devient d'ailleurs parfois si élevée qu'elle ne représente plus du tout une CEC réaliste (> 2 meq/g).

Il faut en fait noter que la CoHex contient métal de transition qui peut être réduit. Lors de la réduction du Cobalt(III) en Cobalt(II) (à priori $\text{Co}^{2+}_{\text{aq.}}$), il y a perte de la couleur orangée. Ainsi, dans le cas de figure d'une mise en contact avec un matériau à la fois échangeur et réducteur, la diminution

de concentration en CoHex n'est plus uniquement due à l'adsorption de la CoHex sur l'argile. Cette variation de concentration est en fait également liée à la consommation de CoHex par la réaction redox qui se produit. L'écart entre les deux mesures est d'autant plus grand que l'argile est réduite. En effet, 1mmole de CoHex représente en fait 3 meq. Pour une argile ayant 1 CEC de 1meq/g (1 mmolec/g), un échange complet sur un gramme induit la disparition de 1/3 mmole de CoHex. Le phénomène d'échange peut être assimilé à une réaction 1:3 dans ce cas. Par contre, la réaction redox est une réaction 1:1. Ainsi, si la même argile contient 1mmole Fe^{2+} /g, alors une réaction redox totale devrait induire la consommation de 1mmole de CoHex. Ainsi, selon le temps de contact, ce second phénomène peut être le facteur majeur de diminution de la [CoHex] dans la solution finale.

Pour être plus précis, il faut prendre en compte le fait que la réaction d'échange est relativement rapide par rapport à la réaction redox. En faisant varier le temps de contact, pour un même échantillon réduit, on remarque que, si le temps minimum est suffisant, la quantité de cations échangeables mesurée dans la solution résultante ne varie pas, tandis que la concentration en CoHex évolue avec le temps. Il faut aussi prendre en considération que l'état redox de l'argile a une influence sur sa CEC. Lors de la mise en contact, la CoHex se réduit, et l'argile s'oxyde. Hors en s'oxydant, sa CEC diminue. Une partie de la CoHex qui s'est adsorbée sur l'argile retourne donc progressivement dans la solution, au fur et à mesure que l'argile s'oxyde. Donc finalement, la différence de concentration en CoHex avant et après la mise en contact doit en fait être corrélée, non seulement avec la quantité de CoHex qui s'adsorbe et celle qui est réduite, mais également avec la quantité de CoHex qui est libérée au cours de la réaction, avec le type d'argile, la quantité de Fe^{2+} structural réagissant (ou tout autre élément réducteur potentiellement présent) et avec le temps de mise en contact... c'est donc assez complexe.

Dans ce cas de figure, la valeur de CEC déterminée par chromatographie est toujours valide, si tant est que l'argile a été au préalable suffisamment purifiée (i.e. les cations extraits ne proviennent pas d'impureté).

$$\text{CEC}_{\text{colo}} \gg \text{CEC}_{\text{chromato}} - \text{lixiviat} \sim \text{CEC}_{\text{réelle}}$$

8.2.3. Conditions limites et paramètres de l'analyse

De manière à préparer les essais de manière appropriée, deux aspects pratiques fondamentaux doivent d'abord être pris en considération :

- L'absorbance est une grandeur relative, qui se mesure entre 0 et 1.
- Le spectromètre utilisé pour les analyses colorimétrique (Varian, Cary WinUV, 475nm) mesure des concentrations en CoHex jusqu'à (grossièrement) 4500 mg/L. (i.e. une concentration de 4500 mg/l donne une absorbance de 1)

→ La concentration de la solution mère à utiliser ne doit donc jamais dépasser 4500 mg/l.

Le choix de la masse d'échantillon, du volume de la solution et de sa concentration doit être fait de manière rationnelle. Usuellement, une concentration adéquate est de telle sorte qu'entre 30 et 50% de la CoHex soit adsorbée sur l'argile, l'un des objectifs étant de se retrouver au milieu de la droite de calibration lors des analyses colorimétriques. L'autre raison est également de garantir une désorption efficace des cations échangeables.

→ Dans l'idéal, le calcul suivant doit donner un résultat entre 30 et 50% :

$$X(\%) = \frac{1}{3} \cdot \frac{m \cdot \text{CEC} \cdot M_{\text{CoHex}}}{V \cdot [\text{CoHex}]} \quad (8.2-1)$$

où m : masse d'échantillon pour un essai (**mg**)

CEC : CEC(de l'argile « à priori » (**meq g⁻¹**)

→ il s'agit donc d'avoir déjà une petite idée de la valeur de la CEC de l'argile

$[\text{CoHex}]$: Concentration en CoHex (**mg L⁻¹**)

V : Volume de solution(**mL**)

M_{CoHex} : Masse molaire de la CoHex (**267,47 g mol⁻¹**)

Par exemple, pour réaliser un essai sur un échantillon 500mg, si on utilise la concentration maximale de 4500 mg/L en CoHex, le volume adéquat se situe à peu près entre 20 et 35 ml. Ces conditions correspondent à peu près à celle préconisée par la **norme ISO NF X 31-130** : $m = 500 \text{ mg}$; $[\text{CoHex}] \sim 4440 \text{ mg/L}$; $V = 50 \text{ mL}$. Ainsi, il devient possible de réaliser des essais sur des petites masses d'échantillon, en diminuant à la fois la concentration de la solution mère et le volume utilisé. Usuellement, pour des échantillons oxydés, des essais sur 50 mg d'échantillon, avec $[\text{CoHex}] \sim 2000 \text{ mg/l}$ et $V \sim 7-8 \text{ mL}$ donnent des résultats très satisfaisants.

Maintenant, comme nous avons pu mettre en évidence le fait qu'une seconde réaction, redox celle-ci, se produit lors de telles mesures entraine une forte consommation additionnelle de CoHex et augmente artificiellement la CEC déduite des analyses colorimétriques. La réaction redox pouvant induire une diminution plus forte de la $[\text{CoHex}]$ après la mise en contact, les paramètres des mesures doivent être de telle sorte que l'équation (1) donne un résultat entre 10 et 15%. Ceci est par exemple réalisé en utilisant la même concentration de CoHex, la même masse d'essai, mais en augmentant légèrement le volume d'essai. Usuellement, pour des échantillons plus ou moins réduit, des essais sur 50mg d'échantillon, avec $[\text{CoHex}] \sim 2000 \text{ mg/l}$ et $V \sim 12 \text{ ml}$ donnent des résultats très satisfaisants.

8.2.4. Mode opératoire

Dans la description qui suit, il va de soit que les ordres de grandeur des paramètres m (mg), $[\text{CoHex}]$ (mg/l) et V (ml) ont été préalablement choisis de manière à satisfaire l'équation (1).

8.2.4.1. Matériel :

- tubes à centrifugation d'un volume légèrement inférieur à V (1/essai)
- tubes pour collection et conservation des échantillons avant analyse (1/essai+1/étalon)
- Balance de précision
- Agitateur (type orbital ou culbuteur)
- Centrifugeuse (avec rotor adapté aux tubes de mise en contact)
- Seringue+filtre-seringue $2\mu\text{m}$ (1/essai)
- Spectromètre UV-Vis (avec un nombre suffisant de cuve cela va de soit)
- Chaines d'analyse (type HPLC-conductimétrie/AES..) pour les cations majeurs, avec une méthode adaptée au mesure sur des solutions contenant de la CoHex

8.2.4.2. *Produits :*

- Cobaltihéxamine trichloride (CoHex) en poudre
- Eau milliQ®
- Matériau à analyser, en poudre

8.2.4.3. *Préparation des essais, échange, et collection des échantillons :*

- 1 Préparer un volume suffisant V_{tot} de solution mère de CoHex de concentration $\sim[\text{CoHex}]$ ($V_{tot} \gg (n_{\text{essai}} \times V + n_{\text{étalons}} \times 10)$)
- 2 Pour un essai : dans un tube à centrifugation, peser une masse $\sim m$ d'échantillons ;
- 3 Dans ce même tube, ajouter un volume $\sim V$ de la solution mère de CoHex ;
- 4 Secouer vigoureusement pour bien suspendre l'échantillon, puis le placer à agiter durant au moins 30 minutes ;
- 5 Après un temps d'agitation suffisant, séparer les phases solides et liquides par centrifugation (15-20 minutes à 4500 rpm est un mode largement suffisant) ;
- 6 Pour chaque essai, collecter le surnageant et filtrer à $2\mu\text{m}$, en pensant à en laisser d'abord passer $\sim 1\text{ml}$ ($\sim 8-10$ gouttes) à travers le filtre (lavage + homogénéisation) avant de collecter le surnageant à analyser ;

Les solutions ainsi obtenues sont alors prêtes pour les analyses.

8.2.4.4. *Analyses*

Dans cette méthode, deux techniques analytiques sont mises à profit : des mesures colorimétriques de la concentration en CoHex et les dosages des cations majeurs par HPLC. La réalisation des mesures colorimétriques (510 nm) nécessite d'abord une calibration.

- 1 Dans l'idéal, préparer une dizaine d'étalons : la solution mère + 9 dilutions de celles-ci équiréparties entre 0 et $[\text{CoHex}]$. Des étalons de 3-4ml sont largement suffisants.
- 2 Ne pas oublier de configurer la machine (nombre d'étalons, concentrations, nombre d'échantillons) et de passer un blanc avant la réalisation des mesures.
- 3 Récupérer le bilan des analyses (absorbances mesurées), pour réaliser les calculs finaux et pouvoir retravailler la calibration si besoin.

Les dosages des cations majeurs sont réalisés par chromatographie. En général, pour des échantillons naturels, $[\text{Na}^+]$, $[\text{K}^+]$, $[\text{Mg}^{2+}]$, $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{Sr}^+]$ et $[\text{Mn}^{2+}]$ suffisent. Plusieurs méthodes peuvent être envisagées, l'HPLC couplée à un conductimètre est en général suffisante.

8.2.4.5. *Opérations complémentaires et corrections potentielles*

La CEC s'exprime en équivalents de charge par masse d'échantillon pur et sec. Les pesées étant réalisées sur des échantillons qui ne le sont pas nécessairement, au moins une correction doit être apportée aux masses notées durant la pesée.

Contrôle d'hydratation

De manière à obtenir la masse réelle du matériau sec, un contrôle d'hydratation doit être réalisé sur les échantillons à analyser. Les argiles sont des matériaux hygroscopiques, contenant en permanence une quantité d'eau dans leurs espaces interfoliaires. Cette quantité est variable, elle dépend, entre autres, de l'argile, *i.e.* de sa CEC, de l'identité des cations échangeurs ; elle dépend aussi de l'hygrométrie ambiante. La meilleure démarche consiste donc de déterminer la teneur en eau d'un

échantillon donné au moment où les pesées des divers essais sont réalisées. Procéder de la manière suivante pour chaque échantillon (pas pour chaque essai):

- 1 Dans un petit godet **taré**, peser ~0.5g de chaque matériau analysé ;
- 2 Sécher dans une étuve à 150°C durant au moins 48H, puis mesurer la masse immédiatement après sortie de l'étuve.

D'un point de vue pratique, lors de la pesée du système chaud, la masse affichée par la balance a d'abord tendance à diminuer rapidement, puis ré-augmente légèrement, pour diminuer de nouveau et atteindre une valeur minimum. C'est cette masse minimum qu'il faut noter. Ensuite, la masse suit une augmentation plus ou moins lente : l'échantillon se réhydrate. La teneur en eau (X_{H_2O}) est ainsi connue, par différence entre la masse initiale et la masse sèche.

Correction de l'adsorption par le filtre

Suivant la quantité d'échantillon filtré et/ou la qualité du filtre utilisé, une certaine quantité de CoHex peut être retenue sur le filtre, abaissement légèrement la concentration en CoHex dans le filtrat. Le fait de laisser filer quelques gouttes à travers le filtre, avant de récupérer le filtrat, permet de réduire cet effet en saturant le filtre avec de la CoHex. Si jamais l'effet du filtrage est notable, il existe plusieurs manières de corriger ces erreurs. Il est par exemple possible de procéder de la manière suivante

- 1 Préparer une seconde gamme d'étalon à partir de la même solution mère, avec des volumes équivalents à ceux des échantillons;
- 2 Filtrer chacun des étalons de la seconde gamme, de la même manière que sont filtrés les échantillons.
- 3 Passer cette gamme avec les échantillons lors des analyses colorimétriques.

L'écart entre les pentes des deux droites de calibration (filtré et non filtré) permet ainsi de terminer un facteur de correction lié au filtrage C_{filtre} qui dépend normalement de la concentration en CoHex avant filtration.

Correction de l'influence de la matière organique soluble

Dans le cas de mesure sur des échantillons suffisamment purifiés, cette correction n'est pas indispensable. **Sinon, on peut se reporter au protocole donné dans la norme NF X 31-130, article 4.5.4.2.**

8.2.5. Calcul de la CEC

8.2.5.1. Formule générale

La CEC, exprimée ici en meq.g^{-1} ou mmolec.g^{-1} , se calcule de la manière suivante

$$CEC = \frac{Q_{\text{ech}}}{m_{\text{corrigée}}} \quad (8.2-2)$$

Q_{ech} est la quantité de charge échangée (en milliéquivalent ou millimole de charge) et $m_{\text{corrigée}}$ correspond à la masse réelle de matériaux échangeur dans le système (en gramme).

8.2.5.2. Correction sur la masse

En premier lieu, doit être retiré de la masse pesée ($m_{\text{pesée}}$) la quantité d'eau ($X_{\text{H}_2\text{O}}$, en %massique) qui y était présente au moment des pesées :

$$m_{\text{corrigée}} = m_{\text{pesée}} \cdot (1 - X_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (8.2-3)$$

Si jamais le matériau étudiée n'est pas pur (présence d'autres phases minérales), la masse des phases non échangeuses, si connues, doit également être ôtée de la masse totale pesée.

8.2.5.3. Détermination de la quantité de charge échangée

Comme il été décrit plus haut dans le texte, deux méthode peuvent permettre de déterminer la quantité de charge échangée lors de la mise en contact de l'argile avec la solution de CoHex. La première se base sur les concentrations en CoHex déterminées dans chaque échantillon après l'échange :

$$Q_{\text{ech,colo}} = \frac{3 \cdot ([\text{CoHex}]_0 - [\text{CoHex}]_f) \cdot V}{M_{\text{CoHex}}} \quad (8.2-4)$$

$[\text{CoHex}]_i$ et $[\text{CoHex}]_f$ sont respectivement les concentrations en CoHex initiales (solution mère) et finale (après échange) (mg L^{-1}) ; V est le volume d'essai (mL) et M_{CoHex} est la masse molaire de la CoHex ($267,48 \text{ g mol}^{-1}$).

n.b. 1: Si jamais les artefacts de mesure induits par l'adsorption sur le filtre et/ou par la présence de matière organique dans la suspension deviennent notables, la valeur de $[\text{CoHex}]_f$ déterminée par mesure colorimétrique doit être corrigée à l'aide des coefficient appropriés.

n.b. 2: Si jamais l'échantillon étudié contient des phases suffisamment réductrices, la valeur de $Q_{\text{ech,colo}}$ déterminée avec la précédente formule n'est plus valide. En effet, comme décrit auparavant, la valeur de $[\text{CoHex}]_f$ n'est plus uniquement représentative de la quantité de CoHex adsorbée (ads), mais également de la quantité de CoHex réduite (red) et de la quantité de CoHex désorbée (desorb) au cours de la réduction :

$$[\text{CoHex}]_f = [\text{CoHex}]_0 - [\text{CoHex}]_{\text{ads}} - [\text{CoHex}]_{\text{red}} - [\text{CoHex}]_{\text{desorb}} \quad (8.2-5)$$

Les deux derniers facteurs étant trop difficilement déterminables (pour le moment), la quantité de charge calculée par cette formule ne peut pas être prise en compte pour le calcul de la CEC.

Le second calcul de la quantité de charge échangée se base sur les concentrations en cations extrait de l'argile après l'échange :

$$Q_{\text{ech,chromato}} = \sum_i \frac{[X_i]}{Z_i} \cdot V \quad (8.2-6)$$

$[X]_i$ est la concentrations en ion X^{+z} ($X^{+z} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+} \dots$) (M) dans la solution finale ; Z_i est la charge de l'ion X_i et V est le volume d'essai (ml).

n.b. 3: Si jamais le matériaux n'est pas suffisamment lavé, et contient des sels additionnels, les fractions déterminées par des essais de lixiviation sur ce même échantillon doivent être ôtées des quantités d'ions échangeables dosées dans les solutions d'échange.

8.2.6. Exemple d'application

Dans les exemples suivants, les matériaux étudiés sont des argiles de références, préparées par élutriation (fraction $< 2\mu\text{m}$), et n'ayant subi aucune purification chimique particulière. En bref, une fois reçus les échantillons bruts de la CMS, ceux-ci ont été concassés manuellement, puis broyés mécaniquement, 5 minutes dans un bol en agate. Par la suite, des petites quantités ($\sim 10\text{g}$) ont été mises en suspension, passées aux ultrasons ($2 \times 3\text{minutes}$), puis lentement séparées (loi de Stokes) en faisant circuler une quantité relativement large d'eau distillée ($> 7\text{ l}$) dans le système, durant plusieurs jours. La suspension contenant la fraction $< 2\mu\text{m}$ fut ensuite récupérée en sortie du système, l'eau fut évaporée et le résidu sec fut de nouveau finement broyé, à la main cette fois-ci.

8.2.6.1. Remarques sur les échantillons

Lors de la séparation granulométrique, la mise en suspension dans un volume relativement large d'eau distillée entraîne la dissolution partielle des sels potentiellement présents mais également d'une partie de l'argile. D'une part, la mise en solution de cations peut induire une modification de la population cationique initiale. D'autre part, lors de la récupération de la fraction fine, l'évaporation de l'eau induit également une re-concentration des sels dans le résidu final.

- premier effet : les populations relatives des cations déterminées sur ces argiles ne sont pas nécessairement représentatives des véritables populations originales, mais tout de même relativement proches si la quantité d'impureté initialement présente est assez faible.
 - second effet : cela peut donc induire une différence de résultats entre les deux méthodes de détermination de CEC, si celle-ci est mesurée sur le matériau directement obtenu.
- ➔ Des essais de lixiviation permettent de corriger la différence.

La récupération de la fraction fine par évaporation entraîne la reformation d'aggrégats dans le résidu final, que le re-broyage manuel ne permet probablement pas de totalement défaire.

- ➔ Ceci ne semble pas empêcher l'obtention d'un matériau relativement homogène qui se re-suspend relativement facilement montre des propriétés homogènes lors de diverses analyses.

La séparation de ces matériaux a été réalisée dans les conditions standards, en présence d'oxygène atmosphérique.

- Les matériaux récupérés après séparation sont donc normalement totalement oxydés. Ils ne contiennent normalement pas de phases suffisamment réductrices pour réduire la CoHex.

8.2.6.2. Méthode de calcul employée :

Les données présentées ici ont été déterminées à partir des paramètres suivants :

- concentrations initiale et finale en CoHex
- volume de mise en suspension
- masse corrigée après suppression de la teneur en eau dans l'échantillon original.
- Concentration en cations majeurs dans la solution, Na, K, Ca, Mg

Les données DRX, Fluo-X et Möss disponibles montrant la présence d'autres phases minérales (principalement Kaolinite) dans l'un des échantillons (NAu-1, 6%), la masse de l'échantillon a été corrigée en conséquence. Les autres corrections (filtration, matière organique), n'ont pas été réalisées puisqu'inutiles dans le présent cas de figure (pas de matière organique et aucun problèmes de filtrage). Les erreurs indiquées sur certaines des mesures représentent deux fois la déviation standard (sd) obtenue sur des triplicats (i.e. bornes de l'intervalle de confiance à 96% en considérant que la sd est représentative d'une distribution gaussienne).

8.2.6.3. Exemple 1 : CEC sur des argiles récupérées après séparation granulométrique

Paramètres expérimentaux : m~100 mg, V~12 ml, [CoHex]₀ = 2000 mg · l⁻¹, 30 minutes

Droite de calibration : $Abs = 0,00021 \cdot [CoHex]_f + 0,0026$ R² = 0,99996 ; 10 étalons

Ech.	CEC mesurée* (mmol _c ·g ⁻¹)		Population cationique* (mmol _c ·g ⁻¹)			
	Colorimétrie	Σ cations	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
NAu-1	1.13 ± 0.01	1.24 ± 0.08	0.15 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.69 ± 0.04	0.35 ± 0.02
NAu-2	0.79 ± 0.01	0.86 ± 0.07	0.09 ± 0.03	0.01 ± 0.00	0.49 ± 0.02	0.28 ± 0.02
NG-1	0.99 ± 0.01	1.18 ± 0.01	0.03 ± 0.00	0.16 ± 0.00	0.65 ± 0.01	0.35 ± 0.01

*Mesure brute

❖ Mesures réalisées sur deux autres argiles, un autre jour.

Paramètres expérimentaux : m~50 mg, V~7 ml, [CoHex]₀ = 1763 mg · l⁻¹, 30 minutes

Droite de calibration : $Abs = 0,00021 \cdot [CoHex]_f + 0,00038$ R² = 0,99996 ; 4 étalons

Ech.	CEC mesurée* (mmol _c ·g ⁻¹)		Population cationique* (mmol _c ·g ⁻¹)			
	Colorimétrie	Σ cations	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
SAz-2	1.30 ± 0.02	1.35 ± 0.01	0.01 ± 0.00	0.02 ± 0.00	1.12 ± 0.01	0.20 ± 0.01
SBId-1	0.69 ± 0.02	0.71 ± 0.01	0.03 ± 0.00	0.05 ± 0.00	0.40 ± 0.00	0.24 ± 0.00

Plusieurs remarques peuvent être faites :

- Les ions ammoniums ont également été dosés dans les solutions d'échanges. Leur concentration tombe dans tous les cas en dessous de la limite de détection. Ceci indique que la CoHex est stable durant le temps de l'expérience, et que la perte de couleur est totalement attribuable à l'adsorption de CoHex sur l'échantillon, plutôt qu'à une dégradation entraînant la perte d'un ou plusieurs ligands.
- ➔ La valeur de CEC déduite par colorimétrie est donc représentative de la CEC réelle, si tant est que l'échange est total avant séparation.
- Pour chacune des méthodes prises séparément (colorimétrie ou chromatographie) on peut noter une très bonne reproductibilité entre les réplicats respectifs

- Si l'appareil (Cary Win UV) est utilisé dans les bonnes conditions, la droite de calibration doit avoir une pente de 0.00021 l/mg.
- La remarque la plus évidente concerne bien sûr l'écart entre les mesures obtenues par colorimétrie et celles obtenues par chromatographie, la seconde valeur étant légèrement supérieure à la première. Ceci indique clairement la présence de sels additionnels dans les échantillons (due à la présence de halites, calcites, etc.) ; des essais de lixiviation ont donc été réalisés pour les quantifier.

Les essais de lixiviation sont conduits de la même manière que les mesures de CEC, mais en utilisant une solution d'eau milli-Q au lieu d'une solution de CoHex.

Paramètres expérimentaux : $m \sim 50$ mg, $V \sim 7$ ml, $[\text{CoHex}]_0 = 0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 30 minutes

Ech.	Leaching ($\text{mmol}_c \cdot \text{g}^{-1}$)	Cationic population ($\text{mmol}_c \cdot \text{g}^{-1}$)			
		Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^+
NAu-1	0.081 ± 0.00	0.07 ± 0.001	0.07 ± 0.001	0.07 ± 0.001	0.07 ± 0.001
NAu-2	0.071 ± 0.00	0.05 ± 0.000	0.05 ± 0.000	0.05 ± 0.000	0.05 ± 0.000
NG-1	0.250 ± 0.01	0.02 ± 0.001	0.02 ± 0.001	0.02 ± 0.001	0.02 ± 0.001
SAz-2	0.040 ± 0.00	0.01 ± 0.001	0.01 ± 0.001	0.02 ± 0.002	
SBId-1	0.020 ± 0.00	0.01 ± 0.000	0.01 ± 0.000		

Une fois ces mesures réalisées, la véritable population cationique de l'argile peut être déduite et la différence entre les deux mesures de CEC (Δ_{CEC}) peut être déduite pour chacun des échantillons :

$$\Delta_{\text{CEC}} = \text{CEC}_{\text{chromato}} - \text{CEC}_{\text{colo}} - \text{Lixiviat}$$

Ech.	CEC ($\text{mmol}_c \cdot \text{g}^{-1}$)	Population cationique* ($\text{mmol}_c \cdot \text{g}^{-1}$)				ΔCEC ($\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$)
	Σ cations	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^+	
NAu-1	1.16 ± 0.07	0.08 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.69 ± 0.04	0.35 ± 0.02	0.03
NAu-2	0.79 ± 0.08	0.04 ± 0.03	0.01 ± 0.01	0.47 ± 0.02	0.27 ± 0.02	0.01
NG-1	0.93 ± 0.02	0.01 ± 0.00	0.06 ± 0.01	0.57 ± 0.01	0.30 ± 0.01	-0.05
SAz-2	1.32 ± 0.02	1.35 ± 0.01	0.01 ± 0.00	1.10 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.02
SBId-1	0.69 ± 0.02	0.02 ± 0.00	0.04 ± 0.00	0.40 ± 0.00	0.24 ± 0.00	0.01

***Corrigé en prenant compte des lixiviations**

On peut voir que la différence est anormalement négative pour l'échantillon NG-1. La valeur déterminée par dosage des cations extraits est nettement légèrement sous-estimée car toutes espèces « échangeables majoritaires (strontium très certainement, oublié dans la mesure) n'ont probablement pas été dosées. Hormis pour cet échantillon, l'écart entre les deux méthodes de mesure est relativement faible (1-2%). On peut également remarquer qu'en dépit de la méthode de purification employée (qui implique la mise en suspension dans un grand volume d'eau qui en suite évaporée), la quantité de sels présents dans l'argile est généralement très faible par rapport à la CEC. Les populations de cations déduites de ces mesures sont donc bien représentatives des populations cationiques originales.

8.2.6.4. Exemple 2 : CEC sur des argiles réduites chimiquement

Plusieurs batch (~300 mg) d'argiles ont été réduits chimiquement par la méthode Citrate – Bicarbonate – Dithionite (CBD). L'argile est mise en suspension dans une solution tamponnée, contenant de la dithionite de sodium. En variant les quantités de dithionite et/ou le temps de réaction, différents niveaux de réduction sont atteints. Le solide est ensuite récupéré et lavé plusieurs fois en alternant centrifugation et remise en suspension (3xNaCl 5 mM et 1xH₂O). La réduction a lieu en présence d'une concentration en Na⁺ supérieure à 2 M. L'argile est donc saturée au sodium après récupération. La CEC de celle-ci est aussi influencée par le niveau de réduction atteint. Les échantillons ont été suffisamment lavés pour rendre négligeable la quantité de sels additionnels.

❖ Premiers Essais sur NAu-1 peu réduite

Quatre essais de réduction furent réalisés sur la nontronite NAu-1 (3.96 mmole-Fe/g) réduite à peu près au même niveau : ~0.35 mmole-Fe²⁺/g. Malgré des temps de réduction variant de 1 à 4 h, un faible niveau de réduction fût atteint (~8%) car la dithionite utilisée était détériorée, trop ancienne. La CEC de chacun des essais a été réalisée en 3 réplicats, et en boîte à gant (N2) pour protéger les échantillons de la ré-oxydation par l'oxygène atmosphérique.

Paramètres expérimentaux : m~50 mg, V~7 ml, [CoHex]₀ = 1776.5 mg · l⁻¹, ~30 minutes

Droite de calibration : $Abs = 0,00021 \cdot [CoHex]_f + 0,00622 R^2 = 0,99528$; 5 étalons

Ech.	m (mmol-Fe ²⁺ ·g ⁻¹)	CEC mesurée (mmol _c ·g ⁻¹)		[NH ₄ ⁺] (mmol·g ⁻¹)
		Colorimétrie	Σ cations	
R1	0.35	1.89 ± 0.17	1.40 ± 0.03	1.23 ± 0.08
R2	0.34	1.86 ± 0.08	1.36 ± 0.06	1.18 ± 0.05
R3	0.35	1.94 ± 0.17	1.41 ± 0.06	1.30 ± 0.16
R4	0.35	1.92 ± 0.05	1.40 ± 0.01	1.25 ± 0.08

Avec cette argile légèrement réduite, on voit apparaître une différence nette entre la valeur déterminée par la colorimétrie et par le dosage des cations. Le niveau de réduction est le même pour les 4 échantillons, ceux-ci sont donc équivalents. Ils devraient donc avoir la même CEC (cf. section 3.6.1.2). Ici, seul Na⁺ a été identifié comme un cation échangeable dans la solution d'échange. La valeur déduite de la mesure chromatographique, qui est la même pour les 4 échantillons (~1.4 mmol_c·g⁻¹) est donc considérée comme indicative de la CEC de l'échantillon. La valeur déduite de la mesure colorimétrique, quant à elle, est fortement supérieure à la CEC de l'échantillon, et est mesurée avec une marge d'erreur plus forte (sur les triplicats). De plus, de fortes quantités d'ion NH₄⁺ sont détectées dans la solution d'échange. Ces ions ne peuvent provenir des échantillons car ceux-ci ne furent jamais auparavant mis en contact avec des solutions contenant de tels ions. Ces ions sont également absents de la solution mère en CoHex. Leur présence est donc attribuée à une réaction de dégradation de la CoHex par l'argile réduite. Puisque celle-ci ne semble se produire qu'en présence de Fe(II) structural, cette dégradation a été plus précisément identifiée comme une réduction de la CoHex par le Fe_{str}.

Ces résultats furent obtenus lors des premiers essais de mesures de CEC sur des échantillons réduits, et cette réaction secondaire, à priori jamais identifiée auparavant dans la littérature, était inattendue (bien que finalement prévisible). Les essais furent réalisés avec un temps d'échange de 30 minutes au minimum, mais qui n'était pas strictement contrôlé pour chacun des réplicats. Ainsi,

les variations plus larges observés sur les mesures colorimétriques et le dosage des ions NH_4^+ suggèrent que, si la réaction d'échange est rapide (dans les même conditions, 30 minutes suffisent amplement pour les échantillons oxydés), celle de la ré-oxydation de l'argile par la CoHex semble cinétiquement plus lente.

❖ **Seconds Essais sur NAu-1 très réduite**

Du fait des problèmes identifiés lors de la première campagne de mesure sur des argiles peu réduites, certaines précautions durent être prises pour les campagnes suivantes, qui furent réalisées sur des échantillons encore plus réduits. La précaution principale consiste à significativement augmenter la concentration initiale CoHex, de manière à palier la perte de CoHex par réduction. Cette perte n'est en effet pas prise en compte dans l'équation (8.2-1), et les conditions d'échange avec des échantillons réduits dévient fortement des conditions idéales pour les mesures colorimétriques (30-50% de perte).

Dans une seconde campagne, des mesures de CEC ont été réalisées sur 6 échantillons de NAu-1 progressivement réduits (de 0.7 à >1.2 mmole-Fe²⁺/g, mesuré seulement sur les 3 premiers essais). La CEC de chacun des essais a été réalisée en quatre réplicas, deux avec un temps de contact ~30 min et deux pendant ~18 h. Ces deux temps avaient, entre autres, pour but de s'assurer que seule la réaction redox était limitée de manière significative pour des raisons cinétiques, et qu'un temps de contact réduit était suffisant pour mesurer la CEC sur ce type d'échantillon.

Paramètres expérimentaux : m~50 mg, V~10 ml, $[\text{CoHex}]_0 = 3625.8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, ~30 min ou 16 h

Droite de calibration : $\text{Abs} = 0,00021 \cdot [\text{CoHex}]_f + 0,00319$ $R^2 = 0,99957$; 10 étalons

Ech.	m (mmol-Fe ²⁺ ·g ⁻¹)	Temps de contact (h)	CEC mesurée (meq/g)	
			Colo	Chromato
R1-1	0.78	00:36	2.97	1.47
		00:31	2.99	1.47
		18:50	3.29	1.47
		18:46	3.32	1.49
R2-1	1.10	00:33	3.50	1.48
		18:31	3.89	1.52
		18:21	3.96	1.53
R3-1	1.15	00:34	3.60	1.53
		00:30	3.46	1.49
		18:10	3.99	1.51
		18:07	3.99	1.51
R4-1	>1.15	00:35	3.87	1.36
		00:30	3.85	1.38
		19:05	4.86	1.42
		19:02	4.86	1.39
R5-1	>1.15	00:32	4.25	1.39
		00:29	4.19	1.41
		18:51	5.47	1.44
		18:49	5.40	1.44
R6-1	>1.15	00:31	4.58	1.48
		00:26	4.40	1.45
		18:27	6.23	1.52
		18:23	6.22	1.52

Pour un échantillon donné, on remarque en effet une légère augmentation (2% au maximum) de la valeur de la CEC (mesurée par dosage des cations) si celle-ci est mesurée au bout d'un temps de contact plus long. Pour 3 échantillons, des quantités infimes ($<0.01 \text{ mmole}_c \cdot \text{g}^{-1}$) de K^+ ont été détectées dans certains essais. Ce ne fut observé que sur certains essais et ce indépendamment du temps de contact. Ceci indique qu'une petite partie du K^+ présent dans l'échantillon d'origine (somme toute en quantité déjà très limitée) n'est pas extrait lors de la réduction de l'argile dans des conditions fortement sodique ($>2\text{M Na}^+$). Cette quantité reste toutefois infime ($<1\%$) par rapport à la population totale. La quantité de CoHex dégradée par réduction augmente plus significativement avec le temps. On peut également remarquer que cette quantité augmente avec le niveau de réduction initial de l'argile, ce qui corrobore l'assignation de cette dégradation comme étant une réduction par le $\text{Fe(II)}_{\text{str}}$. En outre, pour un échantillon assez réduit, celle-ci ne rendrait compte de CEC physiquement impossible pour une smectite ($>2 \text{ mmole}_c \cdot \text{g}^{-1}$) si la disparition de CoHex était uniquement attribuée à une adsorption sur l'argile.

❖ Seconds Essais sur NAu-1 peu réduite

Le temps de contact idéal pour mesurer la CEC à 99% fût par la suite estimé à au minimum une heure. Plusieurs campagnes de la sorte furent réalisées sur des échantillons divers de nontronites (NAu-1, NG-1 et NAu-2) pour donner les résultats présentés dans la section 3.6.1.2. La CEC fût aussi mesurée en dosant les ions Na^+ dans certaines solutions de digestion acides lors de la mesure de niveaux de réduction (cf. section 3.5.2.5). La comparaison des ces deux méthodes montre des résultats satisfaisants.

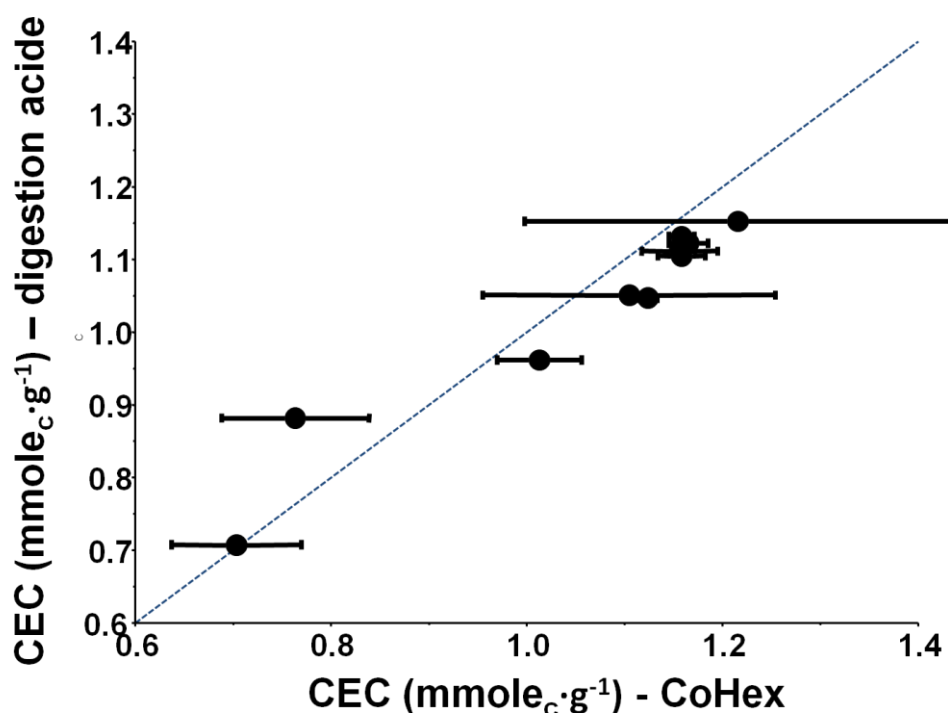


Figure 46: Comparaison entre les valeurs de CEC déduites des solution d'échange avec la CoHex et déduites des solution de dissolution totale de l'échantillon, pour une dizaine d'échantillons réduits de 3 nontronites (NAu-1, NAu-2, et NG-1). La ligne indique la parfaite correspondance (relation 1:1).

8.2.7. Conclusion et perspectives

Ces résultats montrent que la méthode de mesure de la CEC par adsorption de CoHex donne des résultats répétables et correctement interprétables si l'état redox de l'échantillon est pris en compte. En outre, une réaction de réduction de la CoHex se produit lors des mesures sur des échantillons réduits. Cette réaction parallèle doit faire l'objet d'une étude plus approfondie, impliquant davantage de mesure, tel des suivis de réaction au cours du temps et des bilans de matière globaux, notamment en ce qui concerne les produits de réactions et les niveaux de réduction finaux dans les échantillons d'argile. Étant donné le faible niveau d'information sur la CoHex du point de vue purement électrochimique trouvable dans la littérature, cette piste mérite aussi d'être explorée.